

Reaktionen des (Trifluoracetyl)isocyanats

Wolfgang Kiemstedt und Wolfgang Sundermeyer*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 29. Juni 1981

(Trifluoracetyl)isocyanat (**1**) erhält man günstig aus (Trimethylsilyl)isocyanat und Trifluoroacetylchlorid. **1** reagiert mit Trifluoroacetamid zu *N,N'*-Bis(trifluoracetyl)harnstoff (**2**), der auch aus Trifluoroacetylchlorid und Harnstoff bzw. *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)harnstoff erhalten wurde. Mit Ammoniak und verschiedenen Aminen reagiert **1** zu den trifluoroacetylsubstituierten Harnstoffen **3–6** und dem Hydrazin **7**. Aus **1** und Trifluoressigsäure wird Hexafluordiacetamid **8** erhalten. **1** reagiert mit *tert*-Butylalkohol zu *tert*-Butyl-(trifluoracetyl)carbamate (**9**). Aus **1** und *N,N*-Dimethylformamid bildet sich *N,N*-Dimethyl-*N'*-(trifluoracetyl)formamidin (**10**) und aus Pyrrol das *N*-(Trifluoracetyl)pyrrol-2-carboxamid (**11**).

Reactions of Trifluoroacetyl Isocyanate

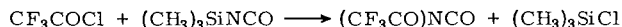
Trifluoroacetyl isocyanate (**1**) can readily be obtained from trimethylsilyl isocyanate and trifluoroacetyl chloride. **1** reacts with trifluoroacetamide forming *N,N'*-bis(trifluoroacetyl)urea (**2**), which can also be obtained from trifluoroacetyl chloride and urea or *N,N'*-bis(trimethylsilyl)urea, respectively. **1** reacts with ammonia or various amines forming the trifluoroacetyl-substituted ureas **3–6**, and hydrazine **7**. From **1** and trifluoroacetic acid hexafluorodiacetamide (**8**) could be obtained. **1** reacts with *tert*-butylalcohol forming *tert*-butyl (trifluoroacetyl)-carbamate (**9**). From **1** and *N,N*-dimethylformamide *N,N*-dimethyl-*N'*-(trifluoroacetyl)formamide (**10**) could be obtained as well as *N*-(trifluoroacetyl)pyrrole-2-carboxamide (**11**) from pyrrole.

(Trifluoracetyl)isocyanat (**1**), eine äußerst reaktive Pseudohalogenverbindung, wurde als Zwischenprodukt bislang noch wenig verwendet, da die Darstellungsmethoden recht aufwendig waren. So ließe es sich z. B. durch Reaktion mit N–H-Gruppen zu Harnstoffen als Basis für Heterocyclen mit Verwendung im pharmazeutischen bzw. als Derivatisierungsmittel im analytischen Bereich einsetzen.

Bereits 1955 gelang die Darstellung von **1** durch Dehydrohalogenierung von *N*-Chlor-*N'*-(trifluoroacetyl)formamid mit tertiärem Amin¹⁾. 1967 folgte die Synthese aus Trifluoressigsäureanhydrid und Isocyanursäure²⁾. Da die entstehenden Produkte ihrerseits weiterreagieren können, ist der Anteil an Nebenprodukten sehr hoch. Die Reaktion von Trifluoroacetamid mit Oxalylchlorid führt ebenfalls zu **1**³⁾. Die störende Entwicklung von HCl umgeht die 1973 veröffentlichte Reaktion von Trifluoroacetylchlorid mit Silberisocyanat, die in einem Autoklaven durchgeführt wurde⁴⁾. Trifluoroacetylchlorid reagiert in einer LiCl/KCl-Schmelze mit darin gelöstem Kaliumcyanat ebenfalls zu **1**⁵⁾.

Es gelang uns nun, (Trifluoracetyl)isocyanat (**1**) durch Reaktion von (Trimethylsilyl)isocyanat mit Trifluoroacetylchlorid darzustellen⁶⁾. Dabei entsteht nicht der zu Ne-

benreaktionen föhrende Chlorwasserstoff²⁾, sondern nur das wieder einsetzbare Chlortrimethylsilan⁷⁾.

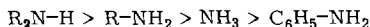


1

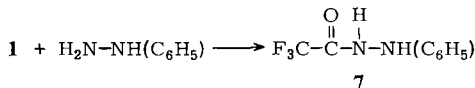
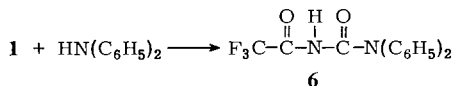
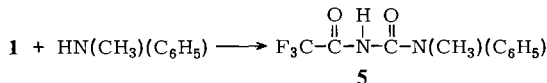
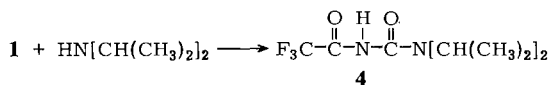
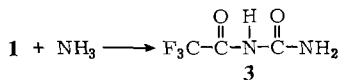
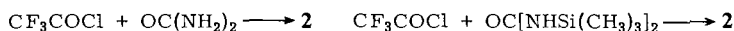
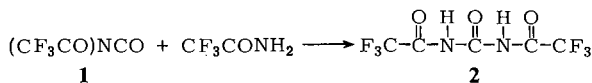
Unter den wenigen bisher beschriebenen Umsetzungen von **1** sind vor allem die Addition von Halogenwasserstoffen⁴⁾, Chlormonofluorid⁴⁾, Dimethylsulfoxid⁸⁾ und Olefinen³⁾ zu erwähnen.

Reaktionen mit N-H-Gruppen

Der Kohlenstoff der Isocyanatgruppe ist bei Reaktionen mit einer N-H-Bindung der elektrophile und der Stickstoff der nucleophile Partner. Entsprechend wird die Reaktionsfreudigkeit von **1** davon abhängig sein, wie stark die Reaktivität der N-H-Bindung durch elektronenziehende oder -drückende Substituenten beeinflusst ist. Als Beispiele mit sinkender Reaktivität seien hier aufgeföhrt⁹⁾:



Trifluoracetamid konnten wir mit **1** im Autoklaven erst bei erhöhter Temperatur zum *N,N'*-Bis(trifluoracetyl)harnstoff (**2**) umsetzen; die Trifluoracetylgruppe vermindert die Elektronendichte am Stickstoff so sehr, daß der elektrophile Angriff der Isocyanatgruppe nicht mehr bei Raumtemperatur erfolgt.



Dieses Harnstoffderivat konnte auch noch durch Umsetzung von Trifluoracetylchlorid sowohl mit freiem als auch mit 1,3-bis(trimethylsilyl)substituiertem Harnstoff dargestellt werden.

2 ist äußerst hydrolyseempfindlich und reagiert dabei zu *N*-(Trifluoracetyl)harnstoff und Trifluoressigsäure.

1 addiert Ammoniak in einer Autoklavenreaktion unter Bildung des bekannten¹⁰ *N*-(Trifluoracetyl)harnstoffs (**3**). Wie nach obiger Reaktivitätsskala zu erwarten, setzt sich **1** mit alkylsubstituierten Aminen leichter um, vorausgesetzt, daß die Substituenten keine sterische Hinderung bewirken können.

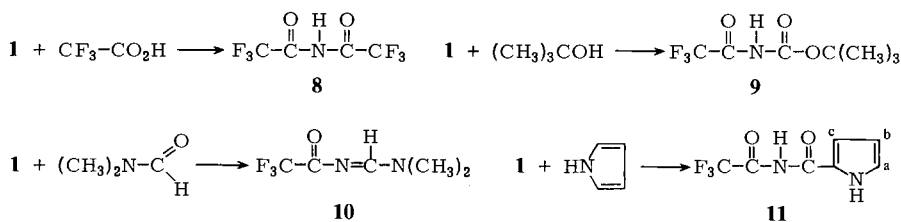
Die Reaktion von Diisopropylamin mit **1** verläuft bei Raumtemperatur stark exotherm. Es entsteht der *N,N*-Diisopropyl-*N'*-(trifluoracetyl)harnstoff (**4**), eine farblose, kristalline Substanz. *N*-Methylanilin reagiert mit **1** ebenfalls noch ohne Wärmezufuhr exotherm zum kristallinen *N*-Methyl-*N*-phenyl-*N'*-(trifluoracetyl)harnstoff (**5**). Der -I-Effekt der Phenylgruppe wird hier teilweise durch den +I-Effekt der Methylgruppe kompensiert, womit sich die große Reaktionsfreudigkeit erklären läßt.

Im Gegensatz dazu addiert Diphenylamin **1** erst in einem Autoklaven nach längerem Erhitzen, bedingt sowohl durch den Elektronenzug der beiden Phenylgruppen, als auch durch die von ihnen ausgehende sterische Hinderung. Man erhält den *N,N*-Diphenyl-*N'*-(trifluoracetyl)harnstoff (**6**), einen Feststoff, der sich unter Lichteinwirkung von farblosen zu metallisch blauen Kristallen verändert. Im Kontakt mit Luftfeuchtigkeit führte die Hydrolyse zu Trifluoressigsäure und Diphenylamin.

Mit Phenylhydrazin geht **1** keine Addition¹¹ wie erwartet ein, sondern eine Substitution¹². Deutliche Hinweise darauf gab bereits das IR-Spektrum, da das als Additionsprodukt erwartete Semicarbazid zwei Signale für die beiden Carbonylgruppen hätte zeigen müssen, während das Reaktionsprodukt mit nur einer Bande sich im Massenspektrum als *N*-Phenyl-*N'*-(trifluoracetyl)hydrazin (**7**) erwies. Die Isocyanatgruppe von **1** konnte als Isocyanursäure nachgewiesen werden.

Reaktionen mit OH-Gruppen

Die Darstellung des bereits bekannten^{2,13} 2,2,2',2',2'-Hexafluordiacetamids (**8**) gelang im Autoklaven auf einem neuen Wege aus **1** und Trifluoressigsäure. Das Amid entsteht dabei durch Decarboxylierung eines gemischten Säureanhydrids, welches als Zwischenprodukt nicht faßbar war¹⁴.



Mit *tert*-Butylalkohol reagiert **1** im Autoklaven bereits während des Auftauvorganges der Reaktionskomponenten zum (Trifluoracetyl)carbamidsäure-*tert*-butylester (**9**), einem farblosen, kristallinen, sehr hydrolyseempfindlichen Festkörper. Als Hydrolyse-

produkte konnten CO₂, Trifluoracetamid und *tert*-Butylalkohol nachgewiesen werden. Die sterische Hinderung durch die Alkylgruppe bedingt bei den gegebenen Reaktionsbedingungen eine kleinere Ausbeute¹⁵⁾.

Reaktionen mit C–H-Bindungen

N,N-Dimethylformamid setzt sich mit **1** im Autoklaven zu einem intermediären Cycloaddukt um, das unter Decarboxylierung in das *N,N*-Dimethyl-*N'*-(trifluoracetyl)formamidin (**10**) übergeht. Im Gegensatz zu den von *Arbuzov*¹⁶⁾ durchgeführten Reaktionen mit aliphatischen und aromatischen Acylisocyanaten verläuft die Synthese mit **1** exotherm und ohne Katalysator (LiCl). Das Formamidin **10** ist hydrolyseempfindlich und zerfällt dabei in Trifluoracetamid und *N,N*-Dimethylformamid.

Die Reaktion von **1** mit Pyrrol erfolgte im Autoklaven mit einem elektrophilen Angriff der Isocyanatgruppe in α -Stellung zum Stickstoff des Aromaten¹⁷⁾ zum *N*-(Trifluoracetyl)pyrrol-2-carboxamid (**11**). Es ist eine zitronengelbe, kristalline Substanz, die an der Luft beständig ist.

Herrn Dr. R. Geist danken wir für die Aufnahme und Interpretation der Massenspektren, Herrn Dipl.-Chemiker R. Schork für die Aufnahme der NMR-Spektren. Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und der *Fonds der Chemischen Industrie* stellten Sachmittel, die Firmen *BASF AG*, *BAYER AG*, *Kali-Chemie AG* und *Merck* stellten Chemikalien dankenswerterweise zur Verfügung.

Experimenteller Teil

¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren: C-60 HL, Japan Electron Optics Lab. Co. Ltd., interner Standard TMS bzw. CFC₃. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 457. – Massenspektren: CH 7 Varian MAT. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

Trifluoracetylchlorid wurde nach Lit.¹⁸⁾ erhalten. Reinigung erfolgte gemäß Lit.¹⁹⁾.

N,N-*Bis*-(trimethylsilyl)harnstoff wurde durch Umsetzung von Harnstoff mit Hexamethyldisilazan dargestellt²⁰⁾.

(*Trifluoracetyl*)isocyanat (**1**): In einem 50-ml-Fingerautoklaven werden 18.1 g (0.16 mol) (Trimethylsilyl)isocyanat⁷⁾, 21.0 g (0.16 mol) Trifluoracetylchlorid und 2.0 g Zinntetrachlorid als Katalysator eingebracht. Nach 130 h bei 180°C wird der Autoklaveninhalt rektifiziert. Ausb. 14.0 g (64%).

Reaktionen von **1** mit *N*-H- und OH-Gruppen sowie C–H-Bindungen

Allgemeiner Arbeitsvorgang: Feste oder flüssige Reagenzien werden gut getrocknet in einen 50-ml-Fingerautoklaven (Methode A) bzw. in einen 250-ml-Kolben (Methode B) unter Ausschluß von Feuchtigkeit eingebracht und gasförmige danach aufkondensiert. Bereits beim Auftauen tritt zumeist Reaktion ein, so daß dabei gerührt werden muß. Nach der Reaktion werden die Produkte unter Schutzgas in einen Sublimator gefüllt. Das Sublimat wird aus trockenem Lösungsmittel umkristallisiert.

N,N-*Bis*-(trifluoracetyl)harnstoff (**2**)

a) Nach Methode A werden 2.26 g (0.02 mol) trockenes Trifluoracetamid und 2.78 g (0.02 mol) **1** 77 h bei 110°C behandelt. Das erhaltene Rohprodukt wird bei 0.1 Torr/100°C sublimiert. Ausb. 1.76 g (35%), Schmp. 147°C. – IR (KBr): $\nu_{\text{as}} \text{NH}$ 3245 s, $\nu_{\text{s}} \text{NH}$ 3190 sh, 3070, ν_{CO} 1832 s, ν_{CO} 1816 s, ν_{CO} 1759, def NH 1549 s, def NH 1520 s, $\nu_{\text{as}} \text{CF}$ 1230 s, $\nu_{\text{s}} \text{CF}$ 1178 s, ν_{CF} 1123

cm^{-1} s. – ^{19}F -NMR (CH_3CN , CFCl_3 ext.): $\delta = 76.9$ (CF_3). – ^1H -NMR (CH_3CN , TMS ext.): $\delta = 7.6$ (s, unauflöst; NH). – MS (70 eV): $m/e = 252$ (3%, M^+), 183(62), 140(18), 112(16), 97(14), 70(64), 69(100), 51(6).

b) Analog dazu erfolgt die Synthese von **2** nach Methode A aus 1.2 g (0.02 mol) trockenem Harnstoff und 6.2 g (0.047 mol) Trifluoracetylchlorid in 114 h bei 100°C . Es schließt sich eine zweifache Sublimation bei 0.1 Torr/ 80°C an. Ausb. 3.0 g (60%).

c) In gleicher Weise wird **2** aus 2.04 g (0.01 mol) trockenem *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)harnstoff und 2.64 g (0.02 mol) Trifluoracetylchlorid dargestellt. Ausb. 1.0 g (40%).

N-(Trifluoracetyl)harnstoff (**3**): Nach Methode A werden 2.78 g (0.02 mol) **1** und 0.34 g (0.02 mol) NH_3 15 h bei 54°C umgesetzt. Anschließende Sublimation des Rohproduktes erfolgt bei 0.1 Torr/ 80°C . Ausb. 0.96 g (31%). – Die spektroskopischen Daten stimmen mit Lit.¹⁰ überein.

N,N-Diisopropyl-*N'*-(trifluoracetyl)harnstoff (**4**): Nach Methode B werden 2.02 g (0.02 mol) Diisopropylamin und 2.78 g (0.02 mol) **1** 14 h bei Raumtemp. behandelt (für größere Ansätze der stark exothermen Reaktion ist Methode A empfehlenswerter). Das Rohprodukt wird mehrmals aus Petrolether (Sdp. $60-70^\circ\text{C}$) umkristallisiert. Ausb. 3.8 g (79%), Schmp. 99°C . – IR (KBr): $\nu_{\text{as}} \text{NH}$ 3237 w, $\nu_{\text{s}} \text{NH}$ 3164 m, $\nu_{\text{as}} \text{CH}$ 3016 m, $\nu_{\text{s}} \text{CH}$ 2984 m, $\nu_{\text{as}} \text{CH}$ 2895 w, $\nu_{\text{s}} \text{CH}$ 2860 w, ν_{CO} 1763 s, ν_{CO} 1682 s, NH 1541 m, $\text{def}_{\text{as}} \text{CH}$ 1450 m, $\text{def}_{\text{s}} \text{CH}$ 1388 m, $\nu_{\text{as}} \text{CF}$ 1219 s, $\nu_{\text{s}} \text{CF}$ 1168 s, CF 1141 m, CH 690 cm^{-1} w. – ^{19}F -NMR (CDCl_3 , CFCl_3 ext.): $\delta = 75.6$ (s; CF_3). – ^1H -NMR (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 1.4$ (d, $J = 7.55$ Hz; CH_3); 3.8 (m, nicht aufgelöst; CH); 8.0 (s, breit, nicht aufgelöst; NH). – MS (70 eV): $m/e = 240$ (15.0%, M^+), 225(100), 197(51), 183(70), 171(13), 154(10), 140(82), 129(7), 128(9), 120(5), 114(33), 112(8), 100(9), 87(11), 86(56), 84(50), 70(80), 69(31), 58(18), 44(93).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$ (240.2) Ber. C 44.99 H 6.29 F 23.7 N 11.66
Gef. C 44.91 H 6.41 F 23.3 N 11.81

N-Methyl-*N*-phenyl-*N'*-(trifluoracetyl)harnstoff (**5**): Nach Methode A werden 2.14 g (0.02 mol) *N*-Methylanilin und 2.78 g (0.02 mol) **1** 14 h bei Raumtemp. umgesetzt. Die Sublimation der rohen Substanz **5** erfolgt bei 0.1 Torr/ 25°C . Das Sublimat wird mehrmals aus *n*-Heptan umkristallisiert. Ausb. 2.3 g (47%), Schmp. 67.5°C . – IR (KBr): $\nu_{\text{as}} \text{NH}$ 3240 w, $\nu_{\text{s}} \text{NH}$ 3160 m, Ar–H 3010 w, $\nu_{\text{s}} \text{N}-\text{CH}_3$ 2853 w, ν_{CO} 1764 s, ν_{CO} 1700 s, Amid I 1600 m, Amid II 1500 m, CF 1300 m, $\nu_{\text{as}} \text{CF}$ 1224 s, $\nu_{\text{s}} \text{CF}$ 1173 s, ν_{CF} 1160 s, Ar 712 cm^{-1} m. – ^{19}F -NMR (CD_3CN , CFCl_3 ext.): $\delta = 76.5$ (s, CF_3). – ^1H -NMR (CD_3CN , TMS int.): $\delta = 3.3$ (s; CH_3), 7.3 (nicht aufgelöstes m; 5H, arom.-H). – MS (70 eV): $m/e = 246$ (27%, M^+), 177(5), 134(6), 107(70), 106(100), 79(17), 77(25), 70(43), 69(24), 51(11).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$ (246.1) Ber. C 48.79 H 3.68 F 23.15 N 11.38
Gef. C 48.93 H 4.11 F 22.8 N 11.39

N,N-Diphenyl-*N'*-(trifluoracetyl)harnstoff (**6**): Nach Methode A werden 3.38 g (0.02 mol) farbloses Diphenylamin und 2.78 g (0.02 mol) **1** 16 h bei 84°C gehalten. Die Sublimation erfolgt bei 0.1 Torr/ 100°C . Das Sublimat wird aus *n*-Heptan umkristallisiert. Die farblosen Kristalle sind licht- und feuchtigkeitsempfindlich. Ausb. 4.7 g (76%), Schmp. 97.5°C . – IR (KBr): $\nu_{\text{as}} \text{NH}$ 3238 w, $\nu_{\text{s}} \text{NH}$ 3148 m, $\nu_{\text{Ar}-\text{H}}$ 2989 s, ν_{CO} 1759 s, ν_{CO} 1699 vs, Ar–H 1601 m, def NH 1525 w, $\nu_{\text{Ar}-\text{H}}$ 1497 s, $\nu_{\text{as}} \text{CF}$ 1221 s, $\nu_{\text{s}} \text{CF}$ 1207 s, CF 1168 s, $\text{def Ar}-\text{H}$ 703 cm^{-1} w. – ^{19}F -NMR (CD_3CN , CFCl_3 ext.): $\delta = 75.9$ (s; CF_3). – ^1H -NMR (CD_3CN , TMS int.): $\delta = 8.3$ (breites s; NH). – MS (70 eV): $m/e = 308$ (18%, M^+), 239(2), 212(2), 169(100), 166(7), 141(4), 140(5), 139(5), 104(3), 94(10).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$ (308.2) Ber. C 58.44 H 3.59 F 18.48 N 9.09
Gef. C 58.42 H 3.9 F 18.4 N 9.2

N-Phenyl-*N'*-(trifluoracetyl)hydrazin (**7**): Nach Methode B werden 2.16 g (0.02 mol) Phenylhydrazin mit 2.78 g (0.02 mol) **1** 14 h bei Raumtemp. umgesetzt. Für größere Ansätze der stark exothermen Reaktion ist Methode A empfehlenswerter, da größere Drucke auftreten können. Man sublimiert bei 0.1 Torr/70 °C und kristallisiert das Sublimat aus Petrolether (Sdp. 90–125 °C) um. Ausb. 1.9 g (47%), Schmp. 123 °C. – IR (KBr): $\nu_{\text{as}} \text{NH}$ 3269 m, $\nu_{\text{s}} \text{NH}$ 3121 w, $\nu_{\text{Ar-H}}$ 3060 w, ν_{CO} 1705 s, $\nu_{\text{C-H}}$ 1611 w, ν_{NH} 1567 w, ν_{CH} 1504 w, ν_{CF} 1219, $\nu_{\text{s}} \text{CF}$ 1199 s, ν_{CF} 1187 s, ν_{CF} 1175 s, ν_{Ar} 700 cm^{-1} w. – $^{19}\text{F-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO, CFCl_3 ext.): $\delta = 73.4$ (s; CF_3). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO, TMS int.): $\delta = 8.1$ (breites s; NH), 7.06 (nicht aufgelöstes m; arom. H). – MS (70 eV): $m/e = 204$ (80%, M^+), 135(4), 127(3), 107(100), 92(11), 91(11), 78(7), 77(32), 69(7), 65(11), 51(11).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{F}_3\text{N}_2\text{O}$ (204.1) Ber. C 47.07 H 3.46 F 27.9 N 13.72
Gef. C 47.3 H 3.46 F 27.7 N 13.76

2,2,2,2',2'-Hexafluordiacetamid (**8**): Nach Methode A werden 4.56 g (0.04 mol) Trifluoressigsäure und 5.56 g (0.04 mol) **1** 72 h bei 25 °C gehalten. Die Sublimation erfolgt bei 0.1 Torr/25 °C. Ausb. 2.7 g (32%), Schmp. 86.5 °C (Lit.¹⁵) 86.4–87 °C). – Noch nicht literaturbekannte Daten: IR (KBr): $\nu_{\text{as}} \text{NH}$ 3370 m, $\nu_{\text{s}} \text{NH}$ 3280 m, ν_{NH} 3205 m, ν_{CO} 1735 m, ν_{NH} 1535 w, $\nu_{\text{as}} \text{CF}$ 1212 sh, $\nu_{\text{s}} \text{CF}$ 1198 s, ν_{CF} 1165 cm^{-1} sh. – $^{19}\text{F-NMR}$ ($[\text{D}_3]$ Acetonitril, CFCl_3 ext.): $\delta = 77.3$ (s). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_3]$ Acetonitril, TMS int.): $\delta = 6.9$ (s, breit). – MS (70 eV): $m/e = 209$ (7%, M^+), 140(47), 112(15), 97(11), 96(8), 78(5), 69(100), 51(14), 50(8), 44(30).

(Trifluoracetyl)carbamidsäure-*tert*-butylester (**9**): Nach Methode A werden 1.48 g (0.02 mol) trockener *tert*-Butylalkohol mit 2.78 g (0.02 mol) **1** 20 h bei 25 °C umgesetzt. Man sublimiert bei 0.1 Torr/25 °C und kristallisiert das Sublimat aus Petrolether bei 60–70 °C um. Ausb. 3.9 g (92%), Schmp. 113.5 °C. – IR (KBr): $\nu_{\text{as}} \text{NH}$ 3285 m, $\nu_{\text{s}} \text{NH}$ 3220 m, ν_{NH} 3058 m, 3020 m, $\nu_{\text{as}} \text{CH}$ 2998 m, ν_{CO} 1784 s, ν_{CO} 1725 m, ν_{NH} 1545 s, ν_{CH} 1380 m, ν_{CH} 1350 s, $\nu_{\text{as}} \text{CF}$ 1225 s, $\nu_{\text{s}} \text{CF}$ 1180 s, ν_{CF} 1140 cm^{-1} s. – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , CFCl_3 ext.): $\delta = 74.8$ (s; CF_3). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 1.6$ (s; CH_3), 8.1 (s; NH). – MS (70 eV): $m/e = 198$ (3%, $\text{M} - \text{CH}_3$), 140(1), 112(2), 97(3), 70(4), 69(19), 59(79), 57(100), 56(22), 41(32), 29(15).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{F}_3\text{NO}_3$ (213.1) Ber. C 39.44 H 4.72 F 26.73 N 6.57
Gef. C 39.60 H 4.6 F 25.7 N 6.7

N,N-Dimethyl-*N'*-(trifluoracetyl)formamidin (**10**): Nach Methode A werden 7.3 g (0.1 mol) *N,N*-Dimethylformamid und 13.9 g (0.1 mol) **1** 17 h bei Raumtemp. behandelt. Der Sumpf wird unter Inertgas in einen Kolben übergeführt und auskristallisieren gelassen. Die farblosen Kristalle von **10** werden mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen. Ausb. 10.9 g (65%), Schmp. 32.5 °C. – IR (KBr): $\nu_{\text{as}} \text{CH}$ 2975 w, ν_{CO} 1685 s, $\nu_{\text{C=N}}$ 1620 vs, $\nu_{\text{def}} \text{CH}$ 1448 m, $\nu_{\text{def}} \text{CH}$ 1430 s, $\nu_{\text{def}} \text{CH}_3$ 1380 s, $\nu_{\text{as}} \text{CF}$ 1203 s, $\nu_{\text{s}} \text{CF}$ 1167 s, ν_{CF} 1148 s, ν_{CH} 1110 s, ν_{CH} 733 cm^{-1} s. – $^{19}\text{F-NMR}$ ($[\text{D}_3]$ Acetonitril, CFCl_3 ext.): $\delta = 76.4$. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_3]$ Acetonitril, TMS int.): $\delta = 3.2$ (d, nicht aufgelöst, $J = 3.5$ Hz; CH_3); 8.6 (m, nicht aufgelöst; CH). – MS (70 eV): $m/e = 169$ (2%, $\text{M} + 1$), 168 (4, M^+), 99(100), 69(19), 57(4), 44(38).

$\text{C}_5\text{H}_7\text{F}_3\text{N}_2\text{O}$ (168.1) Ber. C 35.72 H 4.19 F 33.9 N 16.66
Gef. C 36.17 H 4.28 F 33.7 N 17.05
Korr. C 35.92 H 4.27 F 33.4 N 16.7

Die Korrektur berücksichtigt eine Einlagerung von 1.5% DMF in die Kristalle.

N-(Trifluoracetyl)pyrrol-2-carboxamid (**11**): Nach Methode A werden 6.7 g (0.1 mol) Pyrrol und 13.9 g (0.1 mol) **1** umgesetzt. Fraktionierende Sublimation bei 0.1 Torr/80 °C ergibt analysenreines **11**. Ausb. 13.6 g (66%), Schmp. 145.5 °C. – IR (KBr): $\nu_{\text{as}} \text{NH}(\text{Ar})$ 3458 m, $\nu_{\text{s}} \text{NH}(\text{Ar})$ 3437 m, $\nu_{\text{as}} \text{NH}$ 3357 s, $\nu_{\text{s}} \text{NH}$ 3280 s, ν_{NH} 3188 m, $\nu_{\text{CH}}(\text{Ar})$ 3020 w, ν_{CO} 1759 vs, ν_{CO} 1683 s,

def NH(Ar) 1565 m, def NH 1518 s, CH(Ar) 1480 m, CH(Ar) 1412 s, 1338 s, ν_{as} CF 1220 vs, ν_{s} CF 1168 vs, CF 1149 vs, 1108 s, CH 1065 m, CH 950 s, CH 768 cm^{-1} s. – ^{19}F -NMR (CD_3CN , CFCl_3 ext.): $\delta = 75.8$ (s; CF_3). – ^1H -NMR (CD_3CN , TMS int.): $\delta = 6.25$ (sext; H_β); 7.06 (m, nicht aufgelöst; H_α , H_γ). – MS (70 eV): $m/e = 206$ (100%, M^+), 137(31), 94(95), 93(49), 70(5), 69(13), 66(27), 65(13), 39(21).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$ (206.1) Ber. C 40.79 H 2.45 F 27.65 N 13.59

Gef. C 41.14 H 2.49 F 27.5 N 13.68

- 1) Rohm u. Haas Comp. (Erf. M. D. Hurwitz und R. W. Auten), US-Pat. 2728787 (27. Dez. 1955) [Chem. Abstr. **50**, 10770b (1956)].
- 2) W. C. Firth, J. Org. Chem. **33**, 441 (1967).
- 3) R. Latrell, Liebigs Ann. Chem. **722**, 142 (1969).
- 4) G. H. Sprenger, K. J. Wright und J. M. Shreeve, Inorg. Chem. **12**, 2890 (1973).
- 5) W. Lidy und W. Sundermeyer, Chem. Ber. **109**, 1491 (1976).
- 6) W. Lidy, E. Raus und W. Sundermeyer, unveröffentl. Versuchsergebnisse.
- 7) W. Sundermeyer, Z. Anorg. Allg. Chem. **313**, 290 (1962).
- 8) B. A. Arbuzov, Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim **1975**, 1206 [Chem. Abstr. **84**, 31014w (1976)].
- 9) S. Patai, The Chemistry of Cyanates and their Thioderivatives, Part 1/2, John Wiley and Sons, New York 1977.
- 10) S. Petersen, Liebigs Ann. Chem. **562** 205 (1949); E. Kober und Chr. Grundmann, J. Am. Chem. Soc. **81**, 3769 (1959); W. Lutz, Dissertation, Univ. Heidelberg 1978.
- 11) M. Heitmann und G. Zinner, Chem.-Ztg. **104**, 205 (1980); M. Balog, J. Hermecz, Z. Meszaros und L. Pustay, J. Heterocycl. Chem. **17**, 175 (1980); P. Kutschy, P. Kristian, M. Dzurilla und J. Kováč, Collect. Czech. Chem. Commun. **45**, 1692 (1980); O. Tsuge, J. Itoh und S. Kanemasa, Nippon Kagaku Zasshi **89**, 69 (1968); F. Kurzer und D. R. Manks, Chem. Ind. (London) **26**, 1143 (1966); G. Shaw und R. N. Warrener, J. Chem. Soc. **1958**, 153, 157.
- 12) F. Krüger, Liebigs Ann. Chem. **696**, 214 (1966); G. G. Durant, J. Chem. Soc. C **1967**, 92, 952; E. Hoggarth, J. Chem. Soc. **1949**, 1160.
- 13) J. A. Young, W. S. Durell und R. D. Dresdner, J. Am. Chem. Soc. **84**, 2105 (1962).
- 14) S. Motoki, T. Saito und H. Kagami, Bull. Chem. Soc. Jpn. **47**, 775 (1974).
- 15) E. G. Lovering und K. J. Laidler, Can. J. Chem. **40**, 26, 31 (1962).
- 16) B. A. Arbuzov und N. N. Zobova, Synthesis **1974**, 461; B. A. Arbuzov, N. N. Zobova, F. B. Balabanova und E. N. Ofitzerov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **209**, 601 (1973); Chem. Abstr. **79**, 18289s (1973); C. King, J. Org. Chem. **25**, 353 (1960); M. L. Weiner, ebenda **25** 2245 (1960).
- 17) J. Goerdeler und D. Wieland, Chem. Ber. **100**, 47 (1967); F. Effenberg, Angew. Chem. **79**, 474 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 455 (1967); L. R. Smith, A. J. Speziale und J. E. Fedder, J. Org. Chem. **34**, 633 (1969).
- 18) BASF AG (Erf. R. Platz und C. Palm), D. B. P. 1285999 (15. Mai 1964) [Chem. Abstr. **70**, 67663 g (1969)].
- 19) W. Lutz und W. Sundermeyer, Chem. Ber. **112**, 2158 (1979).
- 20) U. Wannagat, H. Bürger, C. Krüger und C. Pump, Z. Anorg. Allg. Chem. **321**, 208 (1963); J. Pump und E. G. Rochow, Chem. Ber. **97**, 627 (1964); R. Fessenden und D. F. Crowe, J. Org. Chem. **26**, 4638 (1961).

[245/81]