

## Reaktionen von Cyanformamidinen mit Hexafluoraceton

Hansjörg Grützmacher und Herbert W. Roesky\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

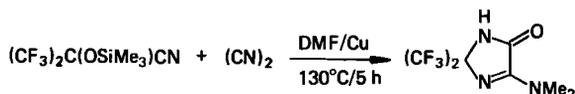
Eingegangen am 13. Dezember 1985

Hexafluoraceton (HFA) reagiert mit *N,N*-Dialkylcyanformamidinen in einem Reaktionsschritt unter milden Bedingungen zu 4-(Dialkylamino)-2,5-dihydro-5-imino-2,2-bis(trifluormethyl)oxazolen **1a–d**. **1a, b** können mit weiterem HFA zu den *N'*-(hydroxyhexafluoroisopropyl)substituierten Derivaten **2a, b** umgesetzt werden. Unter der katalytischen Wirkung von Kupferpulver in DMF gelingt die Umlagerung von **1a, b** in 1,2-Dihydro-2,2-bis(trifluormethyl)-5*H*-imidazol-5-one **3a, b** in guten Ausbeuten. Von **1a, c** und **3a** wurden durch <sup>1</sup>H-DNMR-Untersuchungen die Aktivierungsparameter der gehinderten Rotation um die C-4–N-Bindung bestimmt.

### Reactions of Cyanformamidines with Hexafluoroacetone

Hexafluoroacetone (HFA) reacts with *N,N*-dialkylcyanoformamidines in one step under mild conditions to form 4-(dialkylamino)-2,5-dihydro-5-imino-2,2-bis(trifluoromethyl)oxazoles **1a–d**. **1a, b** react further with HFA to yield the *N'*-(hydroxyhexafluoroisopropyl)-substituted derivatives **2a, b**. Under the catalytic influence of copper powder in DMF **1a, b** rearrange to give 1,2-dihydro-2,2-bis(trifluoromethyl)-5*H*-imidazol-5-ones **3a, b** in good yields. The activation parameters of the hindered rotation of the C-4–N bond of **1a, c** and **3a** are reported.

In neuerer Zeit berichteten wir mehrfach über die Synthese von Heterocyclen, die die NCCN-Einheit des Dicyans enthalten<sup>1)</sup>. Unter anderem gelang die Darstellung von 4-(Dimethylamino)-1,2-dihydro-2,2-bis(trifluormethyl)-5*H*-imidazol-5-on aus *O*-(Trimethylsilyl)-hexafluoraceton-cyanhydrin und Dicyan in Dimethylformamid (DMF) unter der katalytischen Einwirkung von Kupfer mit einer Ausbeute von 34%<sup>2)</sup>.



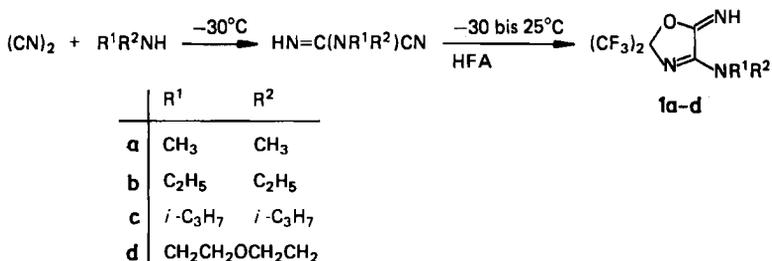
Ein Reaktionsmechanismus konnte nicht angegeben werden. Ausführliche Untersuchungen ergaben, daß unter den gewählten Reaktionsbedingungen das Cyanhydrin teilweise in Hexafluoraceton (HFA) und Trimethylsilylcyanid zerfällt. Die Entstehung von Dimethylamin aus dem Zerfall von DMF<sup>3)</sup> sowie die leichte Bildung von Cyanformamidinen aus sekundären Aminen und Dicyan ist bekannt<sup>4)</sup>. Es lag daher nahe, die Reaktion von HFA mit *N,N*-Dialkylcyanformamidinen zu untersuchen.

Bei Umsetzungen von HFA mit Cyaniden<sup>5)</sup> und Cyanganidinen<sup>6)</sup> werden sechsgliedrige Heterocyclen erhalten, die durch Addition zweier HFA-Einheiten an die Nitrilbindung gebildet werden.

Burger et al. fanden, daß die Reaktion von *N,N*-Dialkylcyanamiden mit HFA im Molverhältnis 2:1 zu 4*H*-1,3,5-Oxadiazinen führt<sup>7)</sup>, während aus Amidinen und HFA im Molverhältnis 1:2 trifluormethylsubstituierte 2*H*-1,3,5-Oxadiazine gebildet werden<sup>8)</sup>.

Die Synthese von 2,2-Bis(trifluormethyl)-5(2*H*)-oxazolonen gelang Burger vor einigen Jahren durch Photobromierung mit anschließender Bromwasserstoffabspaltung<sup>9)</sup> aus den gut zugänglichen 2,2-Bis(trifluormethyl)-5-oxazolidinonen<sup>10)</sup>.

Wir konnten das trifluormethylsubstituierte Oxazol-Ringgerüst **1** nun in einer Eintopfreaktion unter milden Bedingungen aus Dicyan, sekundärem Amin und HFA in guten Ausbeuten aufbauen.

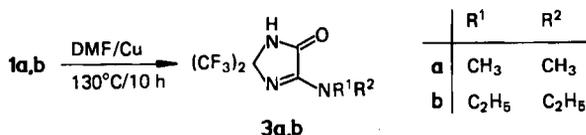


Da Cyanformamide nur in reinem Zustand stabil sind, wurden sie ohne Isolierung mit HFA umgesetzt. Bei **1a-d** handelt es sich um klare, hydrolyseunempfindliche, im Vakuum unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten. Bei Temperaturen unter 0°C tritt langsam Kristallisation ein.

Als Nebenprodukte treten in etwa 5proz. Ausbeute die *N'*-Hydroxyhexafluor-isopropyl-Derivate **2** auf. Sie lassen sich quantitativ aus **1** und HFA herstellen.



**2** sind niedrigschmelzende Verbindungen, die jedoch im Vakuum unzersetzt destillierbar sind. Chapman-Umlagerungen von Imidaten zu Carbonsäureamiden sind lange bekannt<sup>11)</sup>. Bei trifluormethylsubstituierten Heterocyclen werden sie ebenfalls beobachtet<sup>5,12)</sup>. **1a,b** lassen sich in DMF unter der katalytischen Einwirkung von Kupferpulver in sehr guten Ausbeuten in die 4-(Dialkylamino)-1,2-dihydro-2,2-bis(trifluormethyl)-5*H*-imidazol-5-one **3** umlagern.



Die kristallinen Verbindungen können durch Sublimation im Vakuum leicht gereinigt werden. Die Isolierung von **1** ist nicht notwendig, so daß die 5*H*-imidazol-5-one **3** bei Durchlaufen eines Temperaturbereichs von -50 bis +130°C

in einem Autoklaven ebenfalls in einem Reaktionsschritt zugänglich sind. Die Ausbeuten betragen etwa 80%.

### Spektroskopischer Teil

Die cyclische Struktur von **1–3** kann durch NMR-, IR- und Massenspektroskopie zweifelsfrei bestätigt werden. Die 70 eV-Massenspektren zeigen in allen Fällen die Molekül-Ionen  $M^+$  und  $(M - CF_3)^+$ . Für **1a–d** ist ferner ein  $(M - OCNH)^+$ -Fragmentsignal im FI-Massenspektrum charakteristisch. **2** spaltet erwartungsgemäß leicht HFA ab, so daß das Ion  $(M - HFA)^+$  mit Intensitäten von 30–40% beobachtet wird. Der 100%-Peak in **2a, b** ist 69 ( $CF_3$ ). Die 5H-Imidazol-5-one **3** weisen als intensitätsstärkstes Fragment-Ion  $(M - CF_3)^+$  (100%) auf.

Die IR-Spektren zeigen für **1** die für exocyclische C=N-Valenzschwingungen typischen hohen Absorptionen zwischen 1710 und 1725  $cm^{-1}$ . Bei **2** sind diese durch den zusätzlichen Elektronenzug der Hydroxyhexafluorpropyl-Gruppe um etwa 20  $cm^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die C=N-Bindung im Ring wird davon kaum beeinflusst. Sie ist intensitätsstärker und zeigt für **1** und **2** Werte zwischen 1630 und 1650  $cm^{-1}$ . In **3** absorbiert die C=O-Valenzschwingung bei 1740  $cm^{-1}$ . Die in der Intensität schwächere C=N-Bindung wird zwischen 1630 und 1640  $cm^{-1}$  gefunden. Die Aufspaltung der NH-Valenzschwingung und ihre Verschiebung zu tieferen Wellenzahlen als bei **1** läßt auf eine N–H–O-Brückenbindung schließen.

Tab. 1.  $^{13}C$ -NMR-Daten von **1–3** ( $\delta$  in ppm,  $J$  in Hz, 250 MHz,  $T = 297$  K)

$\delta$	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	$C(CF_3)_2$	$CF_3$	C=N	C=N	C=O
<b>1a</b>	37.4	40.5	95.8 ( $^2J_{CF} = 32.5$ )	120.7 ( $^1J_{CF} = 286.7$ )	156.7	157.8	
<b>b</b>	11.5 42.9	14.5 45.7	95.9 ( $^2J_{CF} = 32.4$ )	120.6 ( $^1J_{CF} = 286.8$ )	156.5	156.56	
<b>c</b>	19.3 47.9	20.1 47.9	95.9 ( $^2J_{CF} = 32.2$ )	120.6 ( $^1J_{CF} = 287$ )	154.4	158	
<b>d</b>	45.2 66.2	47.0 67.0	95.8 ( $^2J_{CF} = 32.9$ )	120.4 ( $^1J_{CF} = 286.8$ )	156.2	156.9	
<b>2a</b>	37.3	40.9	86.0 ( $^2J_{CF} = 32.4$ ) 99.2 ( $^2J_{CF} = 33.2$ )	121.9 ( $^1J_{CF} = 288.3$ ) 119.8 ( $^1J_{CF} = 286.8$ )	151.5	156.9	
<b>b</b>	11.2 43.2	14.1 46.6	86.1 ( $^2J_{CF} = 32.3$ ) 99.6 ( $^2J_{CF} = 33$ )	121.0 ( $^1J_{CF} = 288$ ) 119.9 ( $^1J_{CF} = 286.7$ )	151.4	155.9	
<b>3a</b>	36.2	39.9	78.9 ( $^2J_{CF} = 37$ )	121.6 ( $^1J_{CF} = 285$ )	159.4	–	164.0
<b>b</b>	11.5 41.6	14.9 45.1	79.2 ( $^2J = 33$ )	121.6 ( $^1J_{CF} = 286.4$ )	158.2	–	164.3

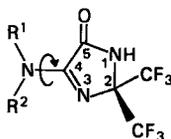
Die NMR-Daten ( $^1H$ ,  $^{19}F$ ,  $^{13}C$ ) sind im Einklang mit den Konstitutionen von **1–3**. In den  $^{19}F$ -NMR-Spektren werden für alle Verbindungen für die Trifluormethyl-Substituenten des 2,5-Dihydrooxazol- bzw. 1,2-Dihydro-5H-imidazol-5-on-Rings Singulets beobachtet, die die planare Konformation der Heterocyclen

anzeigen. Die  $\text{CF}_3$ -Gruppen des Hydroxyhexafluorpropyl-Restes in **2** ergeben Singulett bei höherem Feld.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (Tab. 1) zeigen für **1a–d** das Septett des  $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ -Kohlenstoffs bei 96 ppm. Das Quartett des  $\text{CF}_3$ -Kohlenstoffs wird bei 120 ppm beobachtet. Die Signale der  $\text{C}=\text{N}$ -Kohlenstoffe liegen im erwarteten Bereich zwischen 154 und 158 ppm. Für die Kohlenstoffe der Substituenten des an C-4 gebundenen Stickstoffs werden bei einer Meßfrequenz von 250 MHz und 297 K Signale gefunden, die durch die gehinderte Rotation um die C-4–N-Bindung zu erklären sind. **2a, b** zeigen zusätzlich zu den bei **1** beschriebenen Signalen ein Septett bei 86 ppm und ein Quartett bei 121 ppm, die wir aufgrund der Kopplungskonstanten den  $\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ - und  $\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ -Kohlenstoffen zuordnen. In **3a, b** werden das Septett des  $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ -Kohlenstoffs bei 79 ppm, das Quartett des  $\text{CF}_3$ -Kohlenstoffs bei 121 ppm, ferner Signale für den Kohlenstoff der  $\text{C}=\text{N}$ -Bindung bei 158 ppm und den Carbonylkohlenstoff bei 164 ppm beobachtet.

### $^1\text{H}$ -DNMR-Untersuchungen

Aus einer Röntgenstrukturanalyse für **3a** ist der Abstand der C-4–N-Bindung bekannt<sup>2)</sup>. Mit 133 pm hat sie hohen Doppelbindungscharakter. Die nahezu planare Dimethylaminogruppe bildet mit dem Imidazolion-Ring einen Winkel von  $3^\circ$ . Ähnliche Bindungsverhältnisse nehmen wir für **1–3** an.



Die Rotation um die C-4–N-Bindung ist bei Raumtemperatur eingefroren, so daß im  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum die Substituenten  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  getrennt beobachtet werden (Tab. 2).

Tab. 2.  $^1\text{H}$ -DNMR Daten für **1a, c** und **3a** ( $\nu$  in Hz,  $T$  in K)

	$\delta\nu$	$T_{\text{koal}}$	$k_{\text{koal}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\Delta G^*$ (kJ/mol)	Meßfrequenz (MHz)
<b>1a</b>	27.8	326	62	69	80
<b>1c</b>	55.2 ( $\text{CH}_3$ ) 529.0 (CH)	291 334	122 1175	60 62	250
<b>3a</b>	24.3	329	76	70	80

Für **1a, c** und **3a** wurden die Rotationsbarrieren durch bekannte Näherungsverfahren abgeschätzt<sup>13)</sup>. Mit der Gleichung  $k_{\text{koal}} = 2.22 \delta\nu$  ( $\delta\nu$  = Linienabstand im Bereich des langsamen Austauschs in Hz) läßt sich die Geschwindigkeit, mit  $\Delta G^* = 19.13 T_{\text{koal}} \left( 9.97 + \log \frac{T_{\text{koal}}}{\delta\nu} \right)$  die Energiebarriere bei der Koaleszenz-

temperatur  $T_{\text{koal}}$  bestimmen. Für das *N,N*-dimethylsubstituierte Derivat **1a** wurde  $k_{\text{koal}} = 62 \text{ s}^{-1}$  und  $\Delta G^* = 69 \text{ kJ/mol}$  bei 326 K und 80 MHz Meßfrequenz errechnet (Abb. 1). Ähnliche Werte werden für **3a** bei  $T_{\text{koal}} = 329 \text{ K}$  und 80 MHz erhalten. Mit  $k_{\text{koal}} = 76 \text{ s}^{-1}$  und  $\Delta G^* = 70 \text{ kJ/mol}$  ist die Annahme einer vergleichbaren Bindungssituation zwischen **1** und **3** berechtigt.

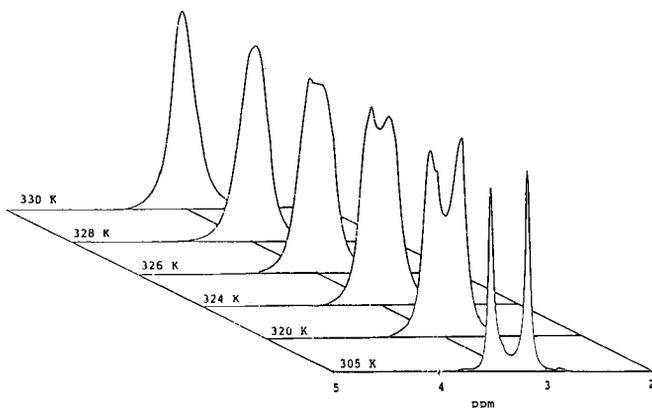


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **1a**

**1c** bietet wegen der unterschiedlichen Verschiebungen der Methyl- und Methinprotonen die Möglichkeit, die genannten Parameter bei zwei verschiedenen Koaleszenztemperaturen zu bestimmen und zu vergleichen. Wir ermittelten bei 250 MHz Meßfrequenz für die Methylprotonen eine Koaleszenztemperatur von 291 K, für die Methinprotonen eine von 334 K. Die Austauschgeschwindigkeiten betragen 122 und  $1175 \text{ s}^{-1}$ , die Rotationsbarrieren haben eine Höhe von 60 und 62 kJ/mol. Die Abweichung liegt innerhalb der Fehlergrenzen, die Energiebarriere ist erwartungsgemäß niedriger als bei **1a** und **3a**.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

$^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 SY ( $^1\text{H}$ : 80.13 MHz,  $^{19}\text{F}$ : 75.39 MHz), TMS und  $\text{CFCl}_3$  als interner Standard. —  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Bruker AM 250 (250.13 MHz), TMS als interner Standard. — IR-Spektren: Perkin-Elmer Spektrograph 735 B, Verreibungen in Nujol. — Massenspektren: Finnigan MAT 8230. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

*Allgemeine Arbeitsbedingungen:* Alle Reaktionen wurden in sorgfältig getrockneten Gefäßen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Als Lösungsmittel fanden absol. Diethylether und DMF Anwendung. Die Darstellung von **1a–d** erfolgte in Glaskolben, die mit auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlten Rückflußkühlern versehen waren. Dicyan wurde bei  $-196^\circ\text{C}$  einkondensiert, bei  $-30^\circ\text{C}$  in Ether gelöst und bei dieser Temperatur zunächst das Amin in etherischer Lösung innerhalb von 30 min zugegeben. Nach 1 h Rühren bei  $-30^\circ\text{C}$  wurde

Hexafluoracetone (HFA) eingeleitet und anschließend das Reaktionsgefäß im Kühlbad langsam auf Raumtemp. erwärmt und 5 h gerührt.

*4-(Dimethylamino)-2,5-dihydro-5-imino-2,2-bis(trifluormethyl)oxazol (1a)*: 31.1 g (0.6 mol)  $(\text{CN})_2$  wurden mit 26.9 g (0.6 mol)  $\text{Me}_2\text{NH}$  und 99.3 g (0.6 mol) HFA in 100 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  umgesetzt. Nach Ende der Reaktion wurde die Lösung dreimal mit je 50 ml 0.5 M HCl geschüttelt, die wäßrige Phase zweimal mit je 25 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde bei 3 Torr über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnie fraktionierend destilliert. Ausb. 127 g (80%) **1a**, Sdp.  $48^\circ\text{C}/3$  Torr, Schmp.  $28^\circ\text{C}$ . — MS (70 eV):  $m/z = 263$  ( $\text{M}^+$ , 24%), 243 ( $\text{M} - \text{HF}$ , 16%), 194 ( $\text{M} - \text{CF}_3$ , 24), 44 ( $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ , 100) und weitere Fragmente. — (FI, 10 kV):  $m/z = 263$  ( $\text{M}^+$ , 100%), 220 ( $\text{M} - \text{OCNH}$ , 5). — IR: 3250 s (N—H), 2840 s (C—H), 1715 st (C=N), 1650 sst (C=N), 1455 m, 1430 m, 1420 m, 1305 s, 1285 s, 1230 sst, 1170 m, 1145 st, 1055 st (C—O—C), 980 st, 945 m, 870 m, 765  $\text{cm}^{-1}$  m. —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -79.68$  (s, 6F,  $\text{CF}_3$ ). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $T = 296$  K):  $\delta = 3.17$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.54 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 8.46 (s, 1H, NH).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{F}_6\text{N}_3\text{O}$  (263.2) Ber. C 31.94 H 2.68 F 43.31 Gef. C 32.1 H 2.7 F 43.5

*4-(Diethylamino)-2,5-dihydro-5-imino-2,2-bis(trifluormethyl)oxazol (1b)*: 4.0 g (77 mmol)  $(\text{CN})_2$  wurden mit 5.6 g (77 mmol)  $\text{Et}_2\text{NH}$  und 12.7 g (77 mmol) HFA in 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde nach Abziehen des Lösungsmittels bei 3 Torr über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnie destilliert. Ausb. 17 g (75%) **1b**, Sdp.  $64^\circ\text{C}/3$  Torr. — MS (70 eV):  $m/z = 291$  ( $\text{M}^+$ , 28%), 222 ( $\text{M} - \text{CF}_3$ , 20), 44 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}$ , 100) und weitere Fragmente. — (FI, 10 kV):  $m/z = 291$  ( $\text{M}^+$ , 100%), 248 ( $\text{M} - \text{OCNH}$ , 5). — IR: 3260 s, 2990 s, 2970 s, 2890 s, 1710 st, 1630 sst, 1460 st, 1382 st, 1370 m, 1300 sst, 1230 sst, 1165 st, 1140 st, 1100 m, 1050 st, 980 st, 900 m, 870 st, 840 m, 790 m, 755 st, 723 sst, 680 m, 540  $\text{cm}^{-1}$  m. —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -79.73$  (s, 6F,  $\text{CF}_3$ ). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $T = 305$  K):  $\delta = 1.22$  (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J = 7.5$  Hz), 3.55 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.93 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 8.37 (s, 1H, NH).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}$  (291.2) Ber. C 37.12 H 3.81 F 39.15 Gef. C 37.2 H 3.7 F 39.5

*4-(Diisopropylamino)-2,5-dihydro-5-imino-2,2-bis(trifluormethyl)oxazol (1c)*: 2.75 g (53 mmol)  $(\text{CN})_2$  wurden mit 5.34 g (53 mmol)  $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$  und 8.8 g (53 mmol) HFA wie beschrieben in 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  zur Reaktion gebracht. Die fraktionierende Destillation bei 0.05 Torr über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnie ergab 14 g (84%) **1c**, das in der eisgekühlten Vorlage kristallisierte. Sdp.  $46^\circ\text{C}/0.05$  Torr, Schmp.  $41-42^\circ\text{C}$ . — MS (70 eV):  $m/z = 319$  ( $\text{M}^+$ , 28%), 276 ( $\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7$ , 26), 43 ( $\text{C}_3\text{H}_7$ , 100) und weitere Fragmente. — (FI, 10 kV):  $m/z = 319$  ( $\text{M}^+$ , 100%), 276 ( $\text{M} - \text{OCNH}$ , 6). — IR: 3210 s, 2975 m, 2940 s, 1710 st, 1620 sst, 1370 m, 1340 m, 1315 st, 1300 st, 1260 st, 1230 sst, 1170 m, 1125 sst, 1060 st, 1045 m, 980 sst, 750 m, 720  $\text{cm}^{-1}$  st. —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -79.77$  (s, 6F,  $\text{CF}_3$ ). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $T = 297$  K): Breite Signale bei  $\delta = 1.34$  (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 3.78 (s, 1H, CH), 5.88 (s, 1H, CH), 8.36 (s, 1H, NH).

*2,5-Dihydro-5-imino-4-morpholino-2,2-bis(trifluormethyl)oxazol (1d)*: 2.55 g (49 mmol)  $(\text{CN})_2$  wurden mit 4.26 g (49 mmol) Morpholin und 8.14 g (49 mmol) HFA in 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  umgesetzt. Bei der Destillation bei 0.02 Torr wurden 10 g (67%) **1d** erhalten. Sdp.  $63^\circ\text{C}/0.02$  Torr, Schmp.  $63^\circ\text{C}$ . — MS (70 eV):  $m/z = 305$  ( $\text{M}^+$ , 48%), 236 ( $\text{M} - \text{CF}_3$ , 44), 85 ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}$ , 60), 69 ( $\text{CF}_3$ , 100) und weitere Fragmente. — (FI, 10 kV):  $m/z = 305$  ( $\text{M}^+$ , 100%), 262 ( $\text{M} - \text{OCNH}$ , 4). — IR: 3250 s, 2980 s, 2940 s, 2880 s, 1720 st, 1630 sst, 1460 m, 1380 m, 1330 m, 1310 st, 1298 sst, 1280 st, 1275 sst, 1230 sst, 1168 m, 1140 st, 1120 st, 1070 st, 1030 m, 980 st, 750 m, 715  $\text{cm}^{-1}$  st. —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -79.48$  (s, 6F,  $\text{CF}_3$ ). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $T = 306$  K):  $\delta = 4.0$  (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 8.56 (s, 1H, NH).

4-(Dimethylamino)-2,5-dihydro-5-[[2,2,2-trifluor-1-hydroxy-1-(trifluormethyl)ethyl]imino]-2,2-bis(trifluormethyl)oxazol (**2a**): 6.0 g (23 mmol) **1a** wurden in einem Glasdruckgefäß in 10 ml Et<sub>2</sub>O gelöst, die Mischung auf -196°C gekühlt und 4.0 g (24 mmol) HFA zukondensiert. Nach Erreichen von Raumtemp. ließ man die Reaktionslösung 10 h rühren, dampfte bei 100 Torr alle flüchtigen Bestandteile ab und destillierte den Rückstand bei 0.06 Torr. Ausb. 9.5 g (96%) **2a**, Sdp. 48°C/0.06 Torr, Schmp. 46–49°C. – MS (70 eV): *m/z* = 429 (M<sup>+</sup>, 14%), 410 (M – F, 4), 360 (M – CF<sub>3</sub>, 5), 263 (M – HFA, 24), 194 (M – HFA – CF<sub>3</sub>, 42), 69 (CF<sub>3</sub>, 100) und weitere Fragmente. – IR: 3600 m (O–H), 2950 s, 1740 sst (C=N), 1650 sst (C=N), 1450 m, 1430 m, 1420 m, 1305 st, 1290 st, 1230 sst, 1170 sst, 1150 st, 1065 st, 1030 st, 980 st, 962 m, 935 m, 755 m, 750 m, 720 st, 670 cm<sup>-1</sup> m. – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -79.4 (s, 6F, CF<sub>3</sub>), -80.4 (s, 6F, CF<sub>3</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, T = 305 K): δ = 3.24 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.48 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.4 (s, 1H, OH).

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>F<sub>12</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (429.2) Ber. C 27.98 H 1.64 F 53.12 Gef. C 28.4 H 1.8 F 53.5

4-(Diethylamino)-2,5-dihydro-5-[[2,2,2-trifluor-1-hydroxy-1-(trifluormethyl)ethyl]imino]-2,2-bis(trifluormethyl)oxazol (**2b**): 1.6 g (5.5 mmol) **1b** wurden wie bei **2a** beschrieben mit 1.63 g (9.8 mmol) HFA umgesetzt. Destillation bei 0.15 Torr lieferte 2.4 g (96%) **2b**. Sdp. 64°C/0.15 Torr. – MS (70 eV): *m/z* = 457 (M<sup>+</sup>, 4%), 438 (M – F, 1.5), 388 (M – CF<sub>3</sub>, 2), 291 (M – HFA, 34), 222 (M – HFA – CF<sub>3</sub>, 48), 69 (CF<sub>3</sub>, 100) und weitere Fragmente. – IR: 3600 m, 2995 m, 1745 st, 1638 sst, 1465 m, 1390 m, 1370 m, 1335 m, 1300 st, 1235 sst, 1200 sst, 1165 st, 1142 st, 1100 m, 1085 m, 1075 m, 1040 st, 980 st, 962 m, 940 m, 900 m, 750 m, 725 sst, 660 cm<sup>-1</sup> m. – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -79.42 (s, 6F, CF<sub>3</sub>), -80.42 (s, 6F, CF<sub>3</sub>).

4-(Dimethylamino)-1,2-dihydro-2,2-bis(trifluormethyl)-5H-imidazol-5-on (**3a**): In einen Autoklaven wurden nacheinander 4.8 g (93 mmol) (CN)<sub>2</sub> und 4.2 g (93 mmol) Me<sub>2</sub>NH bei -196°C einkondensiert. Zu der kalten Mischung wurden 10 ml DMF und eine Spatelspitze Kupferpulver gegeben und langsam auf Raumtemp. erwärmt. Nach erneuter Kühlung auf -196°C wurden 16 g (96.4 mmol) HFA aufkondensiert, die Mischung 3 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend 5 h auf 130°C erhitzt. Entfernen aller flüchtigen Bestandteile und Sublimation des schwarzen Rückstandes bei 100°C/0.02 Torr lieferte 19 g (76%) **3a**. Weitere Reinigung ist durch Umkristallisieren aus Et<sub>2</sub>O/*n*-Hexan (1:1) möglich. Schmp. 126°C. – MS (70 eV): *m/z* = 263 (M<sup>+</sup>, 78%), 244 (M – F, 21), 194 (M – CF<sub>3</sub>, 100) und weitere Fragmente. – (FI, 10 kV): *m/z* = 263 (M<sup>+</sup>, 100%). – IR: 3200 m (N–H), 3100 m (N–H), 1740 sst (C=O), 1640 st (C=N), 1300 sst, 1230 sst, 1200 sst, 1180 m, 1080 st, 970 st, 870 m, 720 cm<sup>-1</sup> m. – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -78.2 (s, 6F, CF<sub>3</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, T = 305 K): δ = 3.13 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.43 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 8.6 (s, 1H, NH).

4-(Diethylamino)-1,2-dihydro-2,2-bis(trifluormethyl)-5H-imidazol-5-on (**3b**): 2.5 g (8.6 mmol) **1b** wurden in 5 ml DMF gelöst und nach Zusatz einer katalytischen Menge Kupferpulver 10 h auf 130°C erhitzt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile bei 0.05 Torr konnten aus dem schwarzen Rückstand 2.0 g (80%) **3b** bei 100°C/0.05 Torr sublimiert werden. Schmp. 123°C. – MS (70 eV): *m/z* = 291 (M<sup>+</sup>, 58%), 272 (M – F, 24), 222 (M – CF<sub>3</sub>, 100) und weitere Fragmente. – (FI, 10 kV): *m/z* = 291 (M<sup>+</sup>, 100%). – IR: 3210 m, 3110 m, 1740 sst, 1632 st, 1295 sst, 1190 m, 1160 m, 1150 m, 1095 st, 975 st, 905 m, 795 m, 750 m, 700 cm<sup>-1</sup> m. – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -78.3 (s, 6F, CF<sub>3</sub>).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O (291.2) Ber. C 37.12 H 3.81 F 39.15 Gef. C 37.4 H 3.8 F 39.6

## CAS-Registry-Nummern

**1a:** 100814-06-0 / **1b:** 100814-07-1 / **1c:** 100814-08-2 / **1d:** 100814-09-3 / **2a:** 100839-13-2 / **2b:** 100814-10-6 / **3a:** 100814-11-7 / **3b:** 100814-12-8 / (CN)<sub>2</sub>: 460-19-5 / Et<sub>2</sub>NH: 109-89-7 / HFA: 684-16-2 / Me<sub>2</sub>NH: 124-40-3 / (*i*-Pr)<sub>2</sub>NH: 108-18-9 / Morpholin: 110-91-8

- 
- <sup>1)</sup> H. W. Roesky, K. Keller und J. W. Bats, *Angew. Chem.* **95**, 904 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 881 (1983); H. W. Roesky und H. Hofmann, *Z. Naturforsch., Teil B* **39**, 1092, 1315 (1984).
- <sup>2)</sup> K. Keller, A. Thiel und H. W. Roesky, *J. Fluorine Chem.* **26**, 313 (1984).
- <sup>3)</sup> W. Lang, *Chem.-Ztg.* **84**, 239 (1960).
- <sup>4)</sup> T. K. Brotherton und J. W. Lynn, *Chem. Rev.* **59**, 841 (1959).
- <sup>5)</sup> W. J. Middleton und C. G. Krespan, *J. Org. Chem.* **32**, 951 (1967).
- <sup>6)</sup> A. V. Davydov, *Zh. Obshch. Khim.* **51**, 2362 (1981), und dort zit. Lit. [*Chem. Abstr.* **95**, 97743 (1981)].
- <sup>7)</sup> K. Burger und R. Simmerl, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 982.
- <sup>8)</sup> K. Burger und S. Penninger, *Synthesis* **1978**, 524; K. Burger, S. Penninger und M. Geisel, *J. Fluorine Chem.* **15**, 1 (1980).
- <sup>9)</sup> K. Burger und M. Eggersdorfer, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1547.
- <sup>10)</sup> F. Weygand, K. Burger und K. Engelhardt, *Chem. Ber.* **99**, 1461 (1966).
- <sup>11)</sup> R. Roger und D. Neilson, *Chem. Rev.* **61**, 190 (1961).
- <sup>12)</sup> Yu. V. Zeifman und N. P. Gambaryan, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1964**, 1687 [*Chem. Abstr.* **61**, 16065 (1964)].
- <sup>13)</sup> H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart, New York 1983.

[294/85]