

ZUM REAKTIONSVERHALTEN VON TRIFLUORMETHYL-SUBSTITUIERTEN  
AZOMETHINIMINEN [1]

ÜBER EINE [2.3]-SIGMATROPE UMLAGERUNG

KLAUS BURGER\*, OSWALD DENGLER UND DIETER HÜBL

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität  
München

Lichtenbergstrasse 4, D-8046 Garching bei München (B.R.D.)

ZUSAMMENFASSUNG

2-[3,3-Bis(trifluormethyl)-5-vinyl-1-pyrazolin-1-io]-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propanide 4 unterliegen beim Erhitzen je nach Substitutionsmuster einer [2.3]-sigmatropen Umlagerung zu 1,2,3,6-Tetrahydro-2,2-bis(trifluormethyl)-1-[2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl(ethylidenamino)]-pyridinen 5 bzw. einer heterolytischen Ringöffnung mit nachfolgender prototroper Umlagerung (4 → 7 → 9).

SUMMARY

Depending upon the substitution pattern, 2-[3,3-bis(trifluoromethyl)-5-vinyl-1-pyrazolin-1-io]-1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanides 4 on thermolysis undergo a [2.3]-sigmatropic rearrangement with formation of 1,2,3,6-tetrahydro-2,2-bis(trifluoromethyl)-1-[2,2,2-trifluoro-1-trifluoromethyl(ethylidenamino)]-pyridines 5, and a heterolytic ring opening followed by a prototropic rearrangement (4 → 7 → 9), respectively.

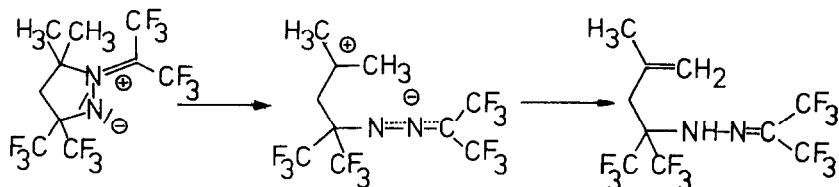
## EINLEITUNG

Hexafluoracetonazin [2,3] reagiert mit CC-Mehrfachbindungssystemen nach dem Schema der "criss-cross" Cycloaddition, [1.3;2.4]-Cycloaddition [4-7]. Die Reaktion ist eine Folge von zwei [3+2]-Cycloadditionsschritten [5-7]. Die intermediär gebildeten Azomethinimine können in einer Vielzahl von Fällen isoliert werden [4,5,8]. Für das [1:1]-Addukt aus Hexafluoracetonazin und Isobutylen liegt eine Röntgen-Strukturanalyse vor [9].

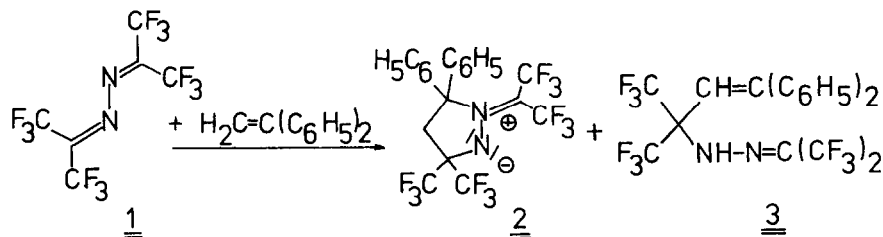
Die Isolierbarkeit der [1:1]-Addukte bietet eine Reihe interessanter präparativer Aspekte, z.B. eine einfache Synthese für trifluormethyl-substituierte Iminophosphorane [10] und 1-Perfluor-tert.butyl-pyrazole [11] sowie die Möglichkeit der "gemischten criss-cross" Cycloaddition [12,13], der 1,3-Dipol-Metathese [14,15], der 1,3-dipolaren Oligomerisation [16] und der 1,3-dipolaren Polymerisation [14,17]. Nachfolgend berichten wir nun über das Reaktionsverhalten der aus Hexafluoracetonazin und 1,3-Dienen zugänglichen Azomethinimine.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Eine am 2-[5,5-Dimethyl-3,3-bis(trifluormethyl)-1-pyrazolin-1-io]-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propanid durchgeführte Röntgen-Strukturanalyse zeigt eine starke Elongation der N(1)-C(5)-Bindung (1.56 Å) [9]. Diese Bindung unterliegt bei erhöhter Temperatur, bevorzugt in polaren Solventien, einer heterolytischen Spaltung. Der intermediär gebildete 1,x-Dipol stabilisiert sich durch Protonenübertragung, wobei überwiegend das Produkt der kinetischen Kontrolle - das 1,1,1-Trifluor-7-methyl-2,5,5-tris(trifluormethyl)-3,4-diazaocta-2,7-dien - entsteht [6].



Die Reaktion von Hexafluoracetonazin 1 mit 1,1-Diphenylethylen liefert, aufgrund der voranstehend beschriebenen Befunde nicht unerwartet, den 1,3-Dipol 2 nur noch in mäßigen Ausbeuten [6]. Hauptprodukt ist das über einen 1,x-Dipol gebildete 7,7-Diphenyl-1,1,1-trifluor-2,5,5-tris(trifluormethyl)-3,4-diazahepta-2,6-dien 3.

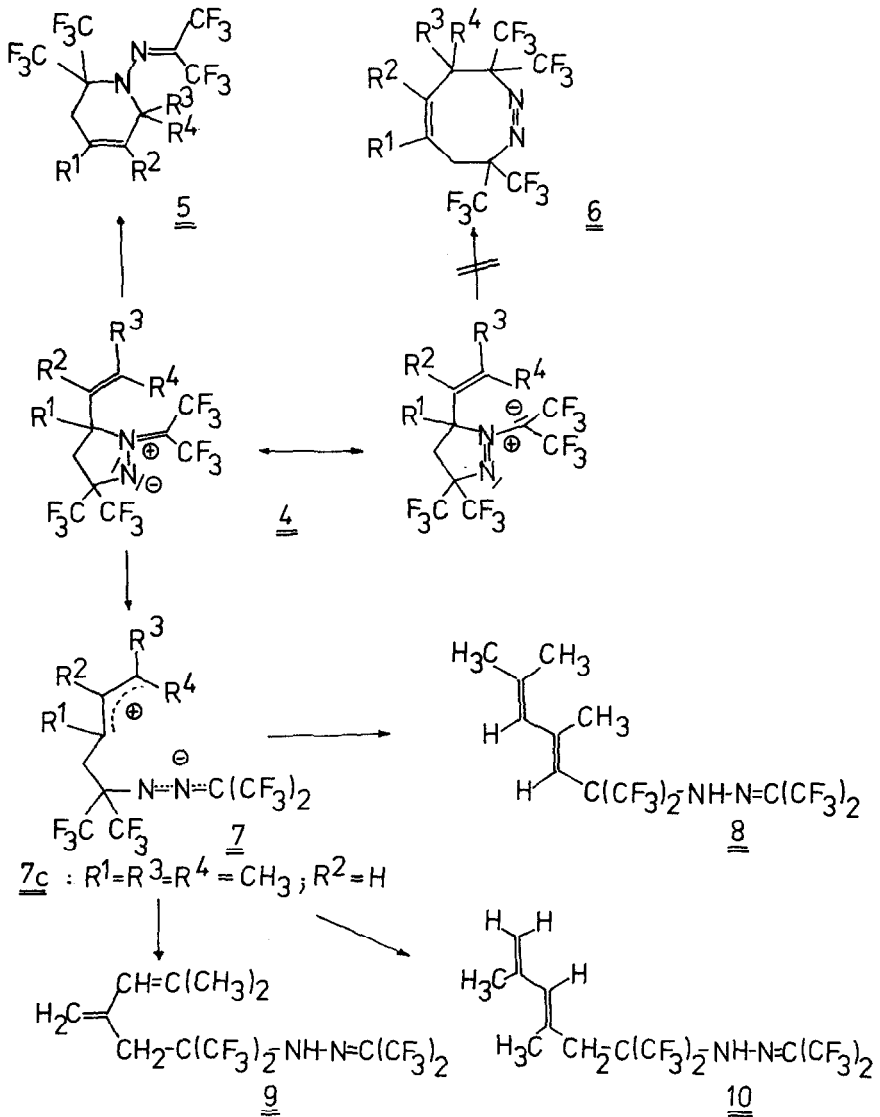


Die Reaktionsgeschwindigkeit der heterolytischen Ringöffnung hängt einerseits vom Substitutionsgrad im Bereich der Bindung N(1)-C(5), andererseits von der Stabilität der entstehenden 1,x-dipolaren Spezies ab. Sie nimmt erwartungsgemäß beim Übergang zu Enolethern und Enaminen als Reaktionspartner für 1 zu. Im Falle der Reaktion mit Enaminen kann in der Mehrzahl der bisher untersuchten Fälle, auch in unpolaren Lösungsmitteln, selbst bei tiefer Temperatur, eine intermediäre Bildung von 1,3-Cycloaddukten  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch nicht mehr nachgewiesen werden [1]. Wir nehmen an, daß sich hier die Edukte möglicherweise direkt zum 1,x Dipol vereinigen, ohne daß eine Azomethinimin-Zwischenstufe durchlaufen wird.

Von besonderem Interesse erschien uns in diesem Zusammenhang das Reaktionsverhalten der aus 1 und 1,3-Dienen zugänglichen Azomethinimine 4, da sich dem 1,3-Dipol zusätzliche Möglichkeiten zur Weiterreaktion bieten.

Erhitzt man das 2-[5-Methyl-5-(1-propen-2-yl)-3,3-bis(trifluormethyl)-1-pyrazolin-1-yl]-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propanid 4a ohne Solvens auf  $120^\circ\text{C}$  (Bad), so ist bereits nach einem Tag, bei  $95^\circ\text{C}$  nach 2 1/2 Tagen,  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch kein Edukt mehr nachweisbar (Fehlergrenze  $\pm 3\%$ ). In Acetonitril bei Rückflußtemperatur ist die Umlagerung nach 6 Tagen vollständig abgelaufen. Unter den genannten Reaktionsbedingungen entsteht, nach Aussage der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren des Rohprodukts, jeweils nur eine Verbindung. In unpolaren Solventien, wie Hexan (Badtemperatur:  $70^\circ\text{C}$ ), verläuft die Reak-

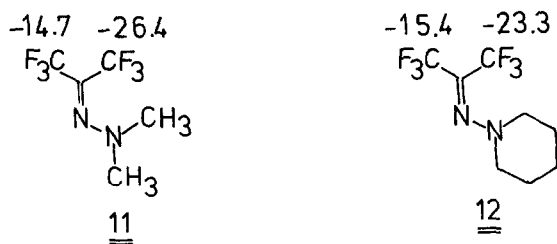
tion wesentlich langsamer. Erst nach 20 Tagen zeigt die NMR-Analyse einen Umsatz von 85%; die Umlagerung erfährt unter diesen Reaktionsbedingungen die Konkurrenz einer Nebenreaktion.



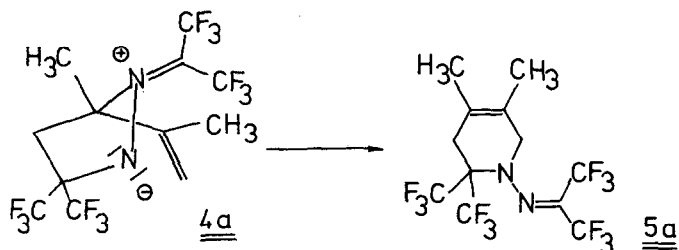
Das IR-Spektrum der neu entstandenen Verbindung zeigt zwei Absorptionen im Doppelbindungsbereich bei 1640 (Schulter) und 1618  $\text{cm}^{-1}$ . Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum belegt die Präsenz

zweier Methylengruppen [ $\delta = 2.76$  (mc),  $4.03$  ppm (mc)]; die Tieffeldlage des einen Methylenprotonensignals spricht für die Flankierung durch ein Stickstoffatom. Zwei Signale für Methylprotonen im Bereich von  $1.60 - 1.90$  ppm sprechen für ihre Plazierung an  $sp^2$ -Kohlenstoffatomen. Damit scheidet Strukturalternativen, die über den  $1,x$ -Dipol 7 mit nachfolgender prototroper Umlagerung gebildet werden, aus.

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum beweist mit einem Singulett bei  $-7.2$  (6F) und zwei bei  $-13.4$  (3F) und  $-25.4$  ppm (3F) zentrierten Quartetts das Vorliegen einer  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2$ - und einer  $-\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$  Funktion. Das bei tieferem Feld registrierte Quartett zeigt eine zusätzliche Triplettaufspaltung. Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signale der Verbindung 11 [18] und 12 werden im gleichen chemischen Verschiebungsbereich gefunden; das bei tieferem Feld aufgezeichnete Signal zeigt gleichfalls eine Fernkopplung. Dem Umlagerungsprodukt kommt daher eine Konstitution im Sinne von 5 zu.



Wir interpretieren die Umlagerung 4  $\rightarrow$  5 als [2.3]-sigmatropen Prozeß [19]. Ein mehrstufiger Reaktionsverlauf, über eine  $1,x$ -dipolare Zwischenstufe [20], sollte sich durch die Bildung von Konkurrenzprodukten, die aus prototropen Prozessen hervorgehen, zu erkennen geben.



Mit 2,3-Diphenyl-buta-1,3-dien reagiert Hexafluoracetonazin 1 bei Raumtemperatur selbst über einen Zeitraum von mehreren Wochen nicht. Bei 45 °C im Einschlußrohr kann <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch nach 25 Tagen ein ca. 90%-iger, in Xylol bei 120 °C nach 8 Tagen ein >95%-iger Umsatz nachgewiesen werden. Bei dem dabei anfallenden Produkt handelt es sich jedoch nicht um das erwartete Azomethinimin 4b, sondern bereits um das umgelagerte Tetrahydropyridin 5b. Am Durchlaufen einer Azomethinimin-Zwischenstufe sollte jedoch kein Zweifel bestehen.

Versuche, die [2.3]-sigmatrope Umlagerung mit dem aus 1 und 2,4-Dimethyl-penta-1,3-dien zugänglichen Azomethinimin 4c durchzuführen, waren erfolglos. Es zeigte sich, daß die Platzierung von zwei Methylgruppen an den Terminus des Cope-Systems eine drastische Reduzierung der Reaktionsgeschwindigkeit der [2.3]-sigmatropen Umlagerung zur Folge hat. Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigt keine Resonanzabsorptionen, die den Rückschluß auf die Bildung von 5c zulassen. Der 1,3-Dipol unterliegt vielmehr bereits bei Raumtemperatur einem heterolytischen Bindungsbruch N(1)-C(5) unter Bildung des 1,x-Dipols 7c, dem sich mehrere Stabilisierungsmöglichkeiten durch Prototropie bieten. Aus dem entstandenen Produktgemisch konnte das Hauptprodukt durch mehrfache präparative Dünnschichtchromatographie abgetrennt werden. Von den für das Umlagerungsprodukt zur Diskussion stehenden Strukturalternativen 8 - 10 kann 8 anhand des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Von den verbleibenden Möglichkeiten halten wir aufgrund des vorliegenden spektroskopischen Datenmaterials Struktur 9 für die wahrscheinlichere.

Tippling *et al.* beschreiben bei der Synthese des Azomethinimins 4a aus Hexafluoracetonazin 1 und 2,3-Dimethyl-buta-1,3-dien bei 40 °C 5a als Nebenprodukt [17]. Die Autoren interpretieren den experimentellen Befund mit der Annahme der Konkurrenz zweier Cycloadditionsprozesse, ohne die voranstehend aufgezeigte Möglichkeit der Umwandlung von 4a in 5a im Rahmen eines [2.3]-sigmatropen Prozesses erkannt zu haben.

Um eine endgültige Aussage über die Bildungsweise von 5a bei der Umsetzung von 1 mit 2,3-Dimethyl-buta-1,3-dien machen zu können, untersuchten wir die Reaktion im Temperaturbereich

zwischen  $-30$  bis  $+40$  °C. Wir fanden, daß selbst bei  $-30$  °C sich die Bildung von 5a nicht völlig unterdrücken läßt. Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion bei  $-30$  °C zeigte, daß nach 21 Tagen ein 40%-iger Umsatz erzielt wird. Das Produktverhältnis 4a : 5a wurde zu 92 : 8 bestimmt. Auf der anderen Seite zeigten Studien bei variabler Temperatur, daß der [2.3]-sigmatrope Prozeß 4a → 5a bei  $\leq 40$  °C noch nicht mit nennenswerter Geschwindigkeit abläuft (Fehlergrenze  $\pm 3\%$ ). Das bedeutet, daß bei der Reaktion von Hexafluoracetazin 1 mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien im Temperaturbereich  $\leq 40$  °C in der Tat, wie von Tipping et al. postuliert [17], ein Fall von Periselektivität vorliegt, nämlich die unseres Wissens noch nicht beobachtete Konkurrenz von [3+2]- und [4+2]-Cycloaddition.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmp. (nicht korrigiert) wurden mit einer Apparatur nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi) bestimmt. Die Spektren wurden mit nachfolgend aufgeführten Geräten aufgenommen. IR: Perkin-Elmer 157 G bzw. 257. -  $^1\text{H}$ -NMR: Varian A 60 bzw. EM 360 (TMS als innerer Standard). -  $^{19}\text{F}$ -NMR: Jeol C 60 HL bei 56.45 MHz (Trifluoressigsäure als äußerer Standard). Die tieffeld vom Standard aufgezeichneten Resonanzabsorptionen wurden mit einem negativen Vorzeichen versehen [21]. -  $^{13}\text{C}$ -NMR: Jeol FX 60 bzw. FX 90 (TMS als innerer Standard). - MS: MS 9 von AEI (Elektronenenergie 70 eV).

Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 "Merck" (Korngröße 0.063 - 0.200 mm; Säulenabmessung: 50 x 2.5 cm), zur präparativen Schichtchromatographie wurden PSC-Fertigplatten (Fa. Merck, Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, Glasplatten 20 x 20 cm, Schichtdicke 2.0 mm) verwendet.

#### 7,7-Diphenyl-1,1,1-trifluor-2,5,5-tris(trifluormethyl)-3,4-diazahepta-2,6-dien 3

3.60 g (20 mmol) 1,1-Diphenylethylen werden mit 6.56 g (20 mmol) Hexafluoracetazin 1 [3] in 50 ml wasserfreiem Hexan 20 Tage lang bei  $30 - 35$  °C gerührt. Das nach dem Einengen der Reaktionslösung kristallin anfallende 2-[5,5-Diphenyl-3,3-bis(trifluormethyl)-1-pyrazolin-1-yl]-1,1,1,3,3,3-

hexafluor-2-propanid [6] wird abgetrennt und das Filtrat über eine Spaltrohrkolonne destilliert. Ausb. 4.88 g (48%) 3 mit Sdp. 75 - 78 °C/0.1 Torr.

IR (Film): 3320, 1610  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.12 (s, 1H; = $\text{CH}$ ), 7.03 - 7.50 (m, 11H; Aromaten- $\text{H}$  und  $\text{NH}$ ). -  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -7.2 [s, 6F;  $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ ], -12.0 (q,  $\underline{\text{J}}$  = 6 Hz, 3F; = $\text{C-CF}_3$ ), -14.2 (dq,  $\underline{\text{J}}$  = 3 Hz,  $\underline{\text{J}}$  = 6 Hz, 3F; = $\text{C-CF}_3$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{F}_{12}\text{N}_2$  (508.3) Ber. C 47.26 H 2.38 N 5.51  
Gef. C 47.58 H 2.46 N 5.46

4,5-Dimethyl-1,2,3,6-tetrahydro-2,2-bis(trifluormethyl)-1-[2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl(ethylidenamino)]-pyridin 5a

2.05 g (5 mmol) 2-[5-Methyl-5-(1-propen-2-yl)-3,3-bis(trifluormethyl)-1-pyrazolin-1-yl]-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propanid 4a [6] werden 24 Stunden lang auf 120 °C (Bad) erhitzt. Ausb. 2.05 g (100%) 5a mit Sdp. 106 °C/14 Torr.

IR (Film): 1640 (Schulter), 1618  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.60 - 1.90 (m, 6H; 2 = $\text{C-CH}_3$ ), 2.76 (mc, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 4.03 (mc, 2H; N- $\text{CH}_2$ ). -  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -7.2 [s, 6F;  $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ ], -13.4 (q,  $\underline{\text{J}}$  = 9 Hz, 3F; = $\text{C-CF}_3$ ), -25.4 (tq,  $\underline{\text{J}}$  = 2.5 Hz,  $\underline{\text{J}}$  = 9 Hz, 3F; = $\text{C-CF}_3$ ). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 15.9 ( $\text{CH}_3$ ), 17.9 ( $\text{CH}_3$ ), 32.2 ( $\underline{\text{C-3}}$ ), 54.3 (q,  $\underline{\text{J}}$  = 8 Hz;  $\underline{\text{C-6}}$ ), 69.5 (sept.,  $\underline{\text{J}}$  = 27 Hz;  $\underline{\text{C-2}}$ ), 113.9 [sept.,  $\underline{\text{J}}$  = 36.7 Hz; = $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ ], 119.8; 121.3 ( $\underline{\text{C-4}}$  und  $\underline{\text{C-5}}$ ), 117.4 (q,  $\underline{\text{J}}$  = 279 Hz;  $\underline{\text{CF}_3}$ ), 120.3 (q,  $\underline{\text{J}}$  = 272 Hz;  $\underline{\text{CF}_3}$ ), 123.2 (q,  $\underline{\text{J}}$  = 290 Hz;  $\underline{\text{CF}_3}$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{F}_{12}\text{N}_2$  (410.2) Ber. C 35.16 H 2.46 N 6.83  
Gef. C 35.28 H 2.61 N 6.78

4,5-Diphenyl-1,2,3,6-tetrahydro-2,2-bis(trifluormethyl)-1-[2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl(ethylidenamino)]-pyridin 5b

3.28 g (10 mmol) 1 und 2.06 g (10 mmol) 2,3-Diphenylbuta-1,3-dien werden in 10 ml wasserfreiem Xylol auf 120 °C erhitzt. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rohprodukt wird durch Umkristallisation aus Hexan gereinigt. Ausb. 3.63 g (68%) 5b mit Schmp. 83 - 85 °C.

IR (KBr): 1620  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.28 (s br., 2H;  $\text{CH}_2$ ), 4.53 (s br., 2H; N- $\text{CH}_2$ ), 6.67 - 7.53 (m, 10H; Aromaten- $\text{H}$ ). -  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -7.8 [s, 6F;  $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ ], -13.4 (q,  $\underline{\text{J}}$  = 9 Hz, 3F; = $\text{C-CF}_3$ ), -25.0 (tq,  $\underline{\text{J}}$  = 2.5 Hz,  $\underline{\text{J}}$  = 9 Hz, 3F; = $\text{C-CF}_3$ ).



$C_{22}H_{14}F_{12}N_2$  (534.4) Ber. C 49.45 H 2.64 N 5.24  
Gef. C 49.53 H 2.67 N 5.26

2-[5-Methyl-5-(2-methyl-1-propen-1-yl)-3,3-bis(trifluormethyl)-1-pyrazolin-1-yl]-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propanid 4c

Zu einer Lösung von 4.03 g (12.3 mmol) 1 in 20 ml wasserfreiem Hexan werden unter Rühren bei 0 °C 1.18 g (12.3 mmol) 2,4-Dimethyl-penta-1,3-dien getropft. Nach 14-tägigem Aufbewahren der Reaktionslösung bei 0 °C kristallisiert 4c beim Kühlen des Reaktionsgemisches auf -30 °C. Das Kristallisat wird auf einem Tonteller abgepreßt und aus Hexan umgelöst. Ausb. 3.60 g (69%) 4c mit Schmp. 29 °C.

IR (KBr): 1515  $cm^{-1}$ . -  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.69 (s br., 3H;  $CH_3$ ), 1.76 (s br., 3H,  $CH_3$ ), 1.93 (s br., 3H;  $CH_3$ ), 2.69 (s br., 2H;  $CH_2$ ), 5.47 [mc, 1H;  $CH=C(CH_3)_2$ ]. -  $^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = -4.8 bis -6.3 [m, 6F;  $C(CF_3)_2$ ], -12.2 (q,  $J$  = 8.5 Hz, 3F;  $=C-CF_3$ ), -26.6 (q br.,  $J$  = 8.5 Hz, 3F;  $=C-CF_3$ ).

$C_{13}H_{12}F_{12}N_2$  (424.2) Ber. C 36.81 H 2.85 N 6.60  
Gef. C 37.01 H 3.06 N 6.56

9-Methyl-7-methylen-1,1,1-trifluor-2,5,5-tris(trifluormethyl)-3,4-diazadeca-2,8-dien 9

1.38 g (3.3 mmol) 4c werden in 5 ml wasserfreiem Acetonitril 3 Tage unter Rückfluß erhitzt. Aus dem nach dem Abddestillieren des Lösungsmittels anfallenden Produktgemisch wird das Hauptprodukt durch präparative Schichtchromatographie abgetrennt (Laufmittel: Hexan/Chloroform 2:1) und anschließend fraktioniert. Ausb. 0.26 g (19%) 9 mit Sdp. 58 °C/15 Torr.

IR (Film): 3300, 1612  $cm^{-1}$ . -  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.90 [s br., 6H;  $=C(CH_3)_2$ ], 3.03 (s br., 2H;  $CH_2$ ), 5.25 (s br., 1H;  $=CH$ ), 5.40 (s br., 1H;  $=CH$ ), 5.63 [s br., 1H;  $(CH_3)_2C=CH$ ], 7.74 (s br., 1H;  $NH$ ). -  $^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = -7.3 [s, 6F;  $C(CF_3)_2$ ], -12.1 (q,  $J$  = 6 Hz, 3F;  $=C-CF_3$ ), -13.9 (dq,  $J$  = 2.5 Hz,  $J$  = 6 Hz, 3F;  $=C-CF_3$ ).

$C_{13}H_{12}F_{12}N_2$  (424.2) Ber. C 36.81 H 2.85 N 6.60  
Gef. C 36.81 H 2.84 N 6.66

N-[2,2,2-Trifluor-1-trifluormethyl(ethylidenamino)]-piperidin 12

In eine Lösung von 5.00 g (50 mmol) N-Aminopiperidin in 100 ml wasserfreiem Ether wird bis zur Sättigung Hexafluorace-

ton eingeleitet. Danach werden bei  $-10$  bis  $-15$  °C 7.65 g (50 mmol) Phosphoroxotrichlorid und 15.80 g (200 mmol) Pyridin unter Rühren zugesetzt. Nach 24-stündigem Stehenlassen bei  $-15$  °C wird das ausgefallene Salz abgetrennt und das Filtrat fraktioniert. Ausb. 8.06 g (65%) 12 mit Sdp.  $77$  °C/15 Torr.

IR (Film):  $1597$   $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.45 - 1.95$  [m, 6H; ( $\text{CH}_2$ )<sub>3</sub>],  $3.38 - 3.80$  (m, 4H; 2  $\text{NCH}_2$ ). -  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -15.4$  (q,  $\underline{J} = 8.8$  Hz, 3F; =C-CF<sub>3</sub>),  $-23.3$  (tq,  $\underline{J}$  ca. 2 Hz,  $\underline{J} = 8.8$  Hz, 3F; =C-CF<sub>3</sub>). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 23.0$  ( $\text{CH}_2$ ),  $23.5$  ( $\text{CH}_2$ ),  $26.1$  ( $\text{CH}_2$ ),  $56.3$  (mc, N- $\text{CH}_2$ ),  $58.4$  (N- $\text{CH}_2$ ),  $107.2$  [sept.,  $\underline{J} = 36$  Hz, =C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>],  $118.6$  (q,  $\underline{J} = 277$  Hz; CF<sub>3</sub>),  $121.5$  (q,  $\underline{J} = 269$  Hz; CF<sub>3</sub>).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_6\text{N}_2$	(248.2)	Ber. C 38.72 H 4.06 N 11.29
		Gef. C 39.09 H 4.23 N 11.19

#### DANKSAGUNG

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Förderung dieser Untersuchungen. Herrn Dr. G.R. Coraor, E.I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, USA, sind wir für eine großzügige Hexafluoraceton-Spende zu Dank verpflichtet.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 Reaktionen mit Hexafluoracetonazin, XXIII. Mitteilung; XXII. Mitteilung: K. Burger und F. Hein, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
- 2 W.J. Middleton und C.G. Krespan, J. Org. Chem. 30, 1398 (1965).
- 3 K. Burger, J. Fehn und W. Thenn, Angew. Chem. 85, 541 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 502 (1973).
- 4 4a T.P. Forshaw und A.E. Tipping, J. Chem. Soc. (C) 1971, 2404.  
4b S.E. Armstrong und A.E. Tipping, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I 1975, 538.
- 5 K. Burger, W. Thenn und A. Gieren, Angew. Chem. 86, 481 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 474 (1974).

- 6 K. Burger, W. Thenn, R. Rauh, H. Schickaneder und A. Gieren, Chem. Ber. 108, 1460 (1975).
- 7 K. Burger, F. Hein, C. Zettl und H. Schickaneder, Chem. Ber. 112, 2609 (1979) und dort zitierte Literatur.
- 8 K. Burger und F. Hein, Liebigs Ann. Chem. 1979, 133.
- 9 A. Gieren, P. Narayanan, K. Burger und W. Thenn, Angew. Chem. 86, 482 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 475 (1974).
- 10 K. Burger, W. Thenn und H. Schickaneder, Chem. Ber. 108, 1468 (1975).
- 11 F. Hein, K. Burger und J. Firl, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1979, 792.
- 12 K. Burger, W. Thenn, R. Rauh und H. Schickaneder, Angew. Chem. 86, 484 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 477 (1974).
- 13 K. Burger, H. Schickaneder, W. Thenn, G. Ebner und C. Zettl, Liebigs Ann. Chem. 1976, 2156.
- 14 H. Schickaneder, Dissertation, Techn. Universität München, 1976.
- 15 K. Burger, H. Schickaneder und C. Zettl, Angew. Chem. 89, 60 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 54 (1977).
- 16 K. Burger, H. Schickaneder und C. Zettl, Angew. Chem. 89, 61 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 55 (1977).
- 17 S.E. Armstrong und A.E. Tipping, Perkin Trans. I 1975, 1411.
- 18 F. Weigert, J. Org. Chem. 37, 1314 (1972).
- 19 R.W. Hoffmann, Angew. Chem. 91, 625 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 18, 563 (1979), Literaturübersicht siehe dort.
- 20 R. Gompper und W.-R. Ulrich, Angew. Chem. 88, 300 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15, 301 (1976) sowie dort zitierte Literatur.
- 21 M.G. Barlow, Fluorocarbons and their Derivatives, R.E. Banks, Edit., Macdonald Technical & Scientific, London, 1970, S. 231 ff.