

3-TRIFLUORMETHYL-PYRAZOLE AUS 5,5-BIS(TRIFLUORMETHYL)-1H-3-PYRAZOLINEN [1]

KLAUS BURGER\*, FRIEDRICH HEIN, OSWALD DENGLER

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität  
München

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

UND JOSÉ ELGUERO

Instituto de Química Médica

Juan de la Cierva 3, Madrid 6 (Spain)

ZUSAMMENFASSUNG

5,5-Bis(trifluormethyl)-1H-3-pyrazoline 2 erfahren beim Erhitzen eine Umwandlung in 3-Trifluormethyl-pyrazole 3. Für die Fluoroform-Eliminierung wird ein Radikalketten-Mechanismus vorgeschlagen.

SUMMARY

5,5-Bis(trifluoromethyl)-1H-3-pyrazolines 2 on thermolysis are transformed into 3-trifluoromethyl-pyrazoles 3. A radical chain mechanism is proposed for the fluoroform elimination.

EINLEITUNG

1H-3-Pyrazoline wurden mehrfach als Zwischenstufen bei Pyrazol-Synthesen postuliert [2-7]. Der Übergang in die Pyrazol-Reihe sollte dabei durch Dehydrierung, durch Eliminierung von Alkohol, Blausäure, Essigsäure, Methylformiat, Methan, Benzol und formal auch von Benzaldehyd erfolgen. Da die Syn-

these stabiler Vertreter aus der Substanzklasse der 1H-3-Pyrazoline erst in jüngster Zeit gelang [7-10], ist über die Umwandlung 1H-3-Pyrazolin  $\rightarrow$  Pyrazol weder im Hinblick auf die Realisierbarkeit noch über mechanistische Aspekte wenig bekannt [7]. Nachfolgend berichten wir über die Überführung von 5,5-Bis(trifluormethyl)-1H-3-pyrazolinen in 3-Trifluormethylpyrazole durch Fluoroform-Abspaltung.

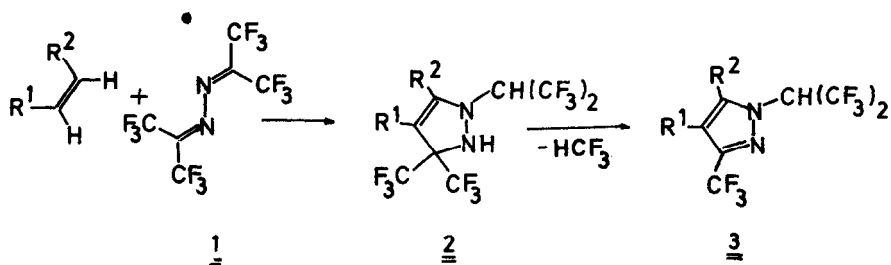
## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bei der Synthese von 5,5-Bis(trifluormethyl)-2-[2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl(ethyl)]-1H-3-pyrazolinen 2 [9,10] aus Olefinen und Hexafluoracetonazin 1 [11,12] beobachteten wir, daß mit steigender Reaktionstemperatur der Anteil eines Nebenproduktes zunimmt, das formal aus 2 durch Fluoroform-Abspaltung hervorgeht [10c].

Wir fanden nun, daß sich 5,5-Bis(trifluormethyl)-1H-3-pyrazoline 2 [8-10] beim Erhitzen, in einigen Fällen bereits bei längerem Lagern bei Raumtemperatur, in 3-Trifluormethylpyrazole 3 umwandeln. Die für die Auslösung der Fluoroform-Abspaltung notwendige Temperatur ist stark von den an den Heterocyclus gebundenen Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  abhängig. So gelingt die Überführung von 2f in 3f bereits bei mehrwöchigem Rühren in Toluol bei Raumtemperatur quantitativ, während für die Auslösung einer Fluoroform-Eliminierung im Falle der Verbindung 2d Temperaturen um 160 °C notwendig sind. Mit steigender Temperatur nimmt aber der Anteil an noch nicht identifizierten Nebenprodukten zu.

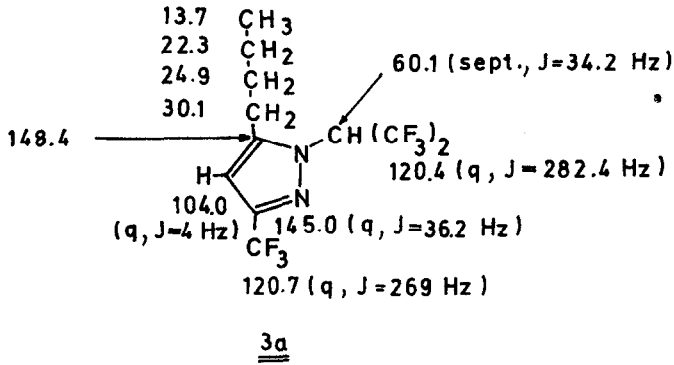
Ferner wurde festgestellt, daß Thermolysen in aromatischen Lösungsmitteln (z.B. Chlorbenzol) bessere Ausbeuten liefern als die Substanzreaktion. In aromatischen Lösungsmitteln (z.B. Toluol) gelingt die Umwandlung von 2f in 3f bereits bei Raumtemperatur schneller als in aliphatischen (z.B. Chloroform). Die längere Reaktionszeit in Chloroform hatte überdies eine beträchtliche Steigerung des Anteils der Nebenprodukte zur Folge. Die Fluoroform-Eliminierung in aromatischen Lösungsmitteln wird durch Zugabe von Siedesteinchen beschleunigt, während metallisches Kupferpulver die Pyrazolbildung verzögert. Die Photolyse ist der thermisch induzierten Fluoroform-

Eliminierung wegen der drastischen Zunahme der Nebenprodukte weit unterlegen.

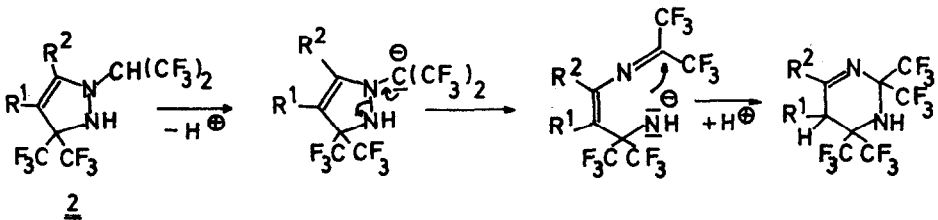


<u>2/3</u>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<u>a</u>	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
<u>b</u>	H	iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
<u>c</u>	H	tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
<u>d</u>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -
<u>e</u>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -
<u>f</u>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -
<u>g</u>		-C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> -

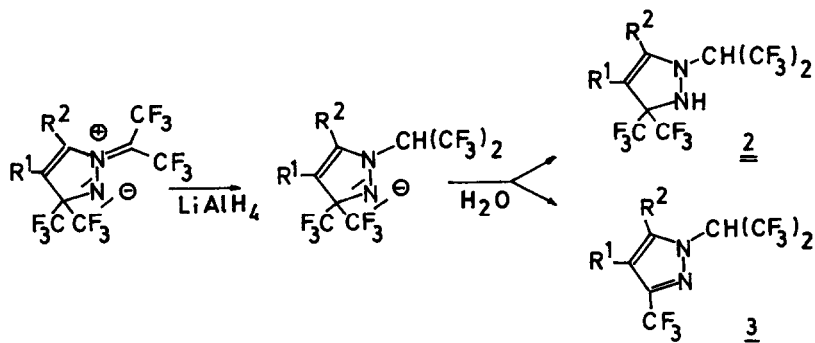
Die Konstitutionszuordnung der neuen Verbindungen basiert auf den spektralen Daten. Ein Vergleich der IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten von Edukt und Produkt zeigt als auffälligste Merkmale das Verschwinden der NH- und der cyclischen Enhydrazin-Funktion. Die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> bleiben im Umwandlungsprozeß intakt, ihre <sup>1</sup>H-NMR-Signale erfahren jedoch eine Tieffeldverschiebung. Die <sup>19</sup>F-NMR-Spektren belegen den Verlust einer der unmittelbar an den Ring gebundenen Trifluormethylgruppen. Das Resonanzsignal für die verbliebene Trifluormethylgruppe rückt, ihrer Platzierung an ein sp<sup>2</sup>-Kohlenstoffatom entsprechend, beträchtlich nach tieferem Feld ( $\delta = -15.1$  bis  $-16.5$  ppm) [13,14]. Ein Vergleich der <sup>13</sup>C-NMR-Daten einer Reihe auf anderen Wegen synthetisierter Pyrazole [10c,15,16] mit denen der aus 2 durch Fluoroform-Abspaltung erhaltenen Produkte läßt an Struktur 3 keinen Zweifel.



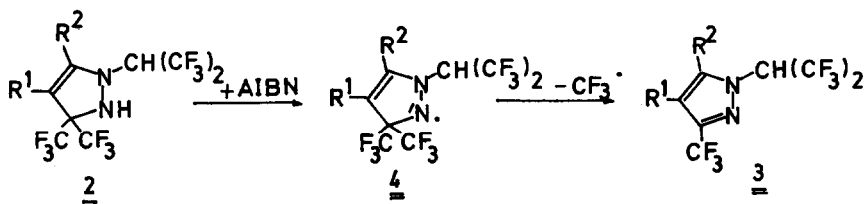
Da für die unter Methan-Abspaltung verlaufende Umwandlung des 5,5-Dimethyl-2-phenyl-1H-3-pyrazolin-4-carbonsäure-methylesters in 3-Methyl-1-phenyl-pyrazol-4-carbonsäure-methylester ein intermolekularer Säure-Base-Mechanismus diskutiert wurde [7], versuchten wir durch Zusatz von Basen [Triethylamin, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN), Kalium-tert.butylat sowie Kaliumfluorid/Kronenether (18-crown-6)] die für die Auslösung der Eliminierung notwendige Temperatur abzusenken. Aufgrund früherer Untersuchungen [17,18] erwarteten wir für die durch Trifluormethylgruppen flankierte NH-Funktion erhöhte Acidität. Wir vermuteten deshalb in den 5,5-Bis(trifluormethyl)-1H-3-pyrazolinen 2 geeignete Modelle für den Nachweis eines durch einen Deprotonierungsschritt am Stickstoff eingeleiteten Eliminierungsprozesses. Die Behandlung einer Reihe von Vertretern der Verbindungsklasse 2 mit den oben genannten Basen führte jedoch nicht zu einer Beschleunigung des Eliminierungsprozesses, sondern überraschenderweise zu einer durch eine Deprotonierung an der Hexafluorisopropylgruppe eingeleiteten Ringerweiterung [1].



Die Bildung von 3-Trifluormethyl-pyrazolen 3 als Hauptprodukte bei der Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion von 2-[3,3-Bis(trifluormethyl)-3H-pyrazol-1-yl]-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propaniden [9a], daneben entstehen die erwarteten 5,5-Bis(trifluormethyl)-2-[2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl(ethyl)]-1H-3-pyrazoline 2, spricht jedoch dafür, daß bei Gelingen einer Deprotonierung am Stickstoff sich eine  $[\text{CF}_3]^-$ -Eliminierung anschließen würde [9a,10c].



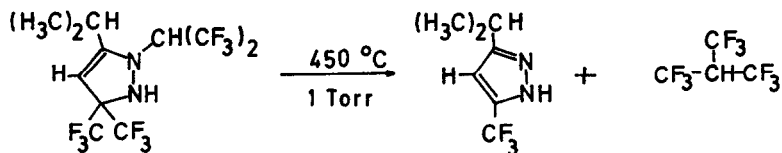
Erhitzt man 5,5-Bis(trifluormethyl)-1H-3-pyrazoline 2 in Gegenwart von Azobisisobutyronitril (AIBN), so kann eine beträchtliche Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden. In keinem Fall war nun eine Reaktionstemperatur von >85 °C notwendig. Die Erniedrigung der Reaktionstemperatur hatte eine Abnahme des Anteils an Nebenprodukten zur Folge. Die Verwendung von Di-tert.-butylperoxid als Radikalstarter bei 85 °C führt, im Vergleich zu der durch AIBN gestarteten Reaktion, zu einer weiteren Ausbeuteverbesserung. Wir nehmen an, daß im Primärschritt der Reaktion das Wasserstoffatom vom Stickstoff abstrahiert wird. Das gebildete Stickstoffradikal 4 ist ein cd-stabilisiertes Radikal [19], das schließlich einer β-Spaltung unterliegt [20,21].



Nach welchem Mechanismus verläuft nun die Umwandlung  $\underline{2} \rightarrow \underline{3}$  ohne Radikalstarter? Bei Durchführung der Thermolyse von 5,5-Bis(trifluormethyl)-1H-3-pyrazolinen  $\underline{2}$  in Cyclohexen als Solvens, fanden wir keine Anhaltspunkte für die Bildung eines [2+1]-Cycloaddukts aus Difluorcarben und Cyclohexen. Wir werten diesen Befund als Argument gegen das Auftreten eines  $\text{ICF}_3^\ominus$  im Eliminierungsprozeß, da dieses unter Ausstoßung eines Fluoridions in das Difluorcarben zerfallen sollte [22]. Der Zusatz von Inhibitoren wie Pyren, Ethanthiol, Nitrobenzol, Hydrochinon, Jod und Diphenylamin zeigt dagegen einen dramatischen Effekt. Die Reaktion  $\underline{2f} \rightarrow \underline{3f}$  wird z.B. durch Pyren, Ethanthiol und Nitrobenzol bei Raumtemperatur in Ether über 4 Wochen praktisch völlig unterdrückt (Umsatz < 6%), während im Verlaufe dieser Zeit ohne Inhibitor ein ca. 60%-iger Umsatz registriert wird. Diese experimentellen Fakten sprechen dafür, daß die Fluoroform-Abspaltung nach einem Radikalketten-Mechanismus abläuft ( $\underline{2} \rightarrow \underline{4} \rightarrow \underline{3}$ ) [23].

Die vorliegenden Resultate stützen frühere mechanistische Interpretationen, die für Pyrazol-Synthesen den Schritt 1H-3-Pyrazolin  $\rightarrow$  Pyrazol formulierten [2-7]. Abgesehen von Hochtemperatur-Reaktionen sind Aromatisierungen unter Eliminierung von Kohlenwasserstoffen bisher selten beobachtet worden [24-27].

Die Kurzzeitpyrolyse von 3-(Isopropyl)-5,5-bis(trifluormethyl)-2-[2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl(ethyl)]-1H-3-pyrazolin bei 450 °C/1 Torr führt überraschenderweise zu völlig anderen Produkten. Die quantitativ anfallenden Verbindungen, 3-Isopropyl-5-trifluormethyl-pyrazol und 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-trifluormethyl-propan, werden als Resultat eines Synchronprozesses vom Typ [ $6^2s + 6^2s + 12s$ ] interpretiert [8a].



## 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 [13]. -  $^{13}\text{C-NMR}$ : 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 präp. Schichtchromatographie wurden PSC-Fertigplatten (Fa. Merck, Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, Glasplatten 20 x 20 cm, Schichtdicke 2 mm) verwendet.

3-(n-Butyl)-5,5-bis(trifluormethyl)-2-[2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl(ethyl)]-1H-3-pyrazolin 2a

2.52 g (30 mmol) 1-Hexen werden mit 9.84 g (30 mmol) Hexafluoracetonazin 1 [12] 7 Tage lang im Einschlußrohr auf 80 °C erhitzt. Ausb. 9.02 g (73%) 2a mit Sdp. 80 °C/15 Torr.

IR (Film): 3343, 1660  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.73 - 2.35 (m, 9H;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.18 [sept.,  $\underline{J}$  = 7 Hz, 1H;  $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ ], 4.69 (s, 1H; 4-H), 5.08 (s br., 1H;  $\text{NH}$ ). -  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -2.05 [s [28], 6F;  $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ ], -11.1 [d [28],  $\underline{J}$  = 7 Hz, 6F;  $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ ].

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{N}_2$	(412.2)	Ber.	C 34.97	H 2.93	N 6.80
		Gef.	C 34.75	H 2.94	N 6.81

Der Destillationsrückstand wird aus Hexan unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Ausb. 0.45 g (6%) 2,6-Di-(n-butyl)-4,4,8,8-tetrakis(trifluormethyl)-1,5-diazabicyclo-[3.3.0]octan (cis/trans-Isomerengemisch 15:85) mit Schmp. 65 °C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.90 (t,  $\underline{J}$  = 6.8 Hz, 6H), 1.25 (mc, 10H), 1.82 (mc, 2H), 2.45 (mc, 2H), 2.75 (mc, 2H), 3.57 (mc, 2H). -  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = (trans-Verbindung) -5.4 (q,  $\underline{J}$  = 9.5 Hz, 6F; 2  $\text{CF}_3$ ), -11.3 (q,  $\underline{J}$  = 9.5 Hz, 6F; 2  $\text{CF}_3$ ); (cis-

Verbindung) -5.8 (q,  $\underline{J}$  = 9 Hz, 6F; 2  $\underline{\text{CF}}_3$ ), -10.7 (q,  $\underline{J}$  = 9 Hz, 6F; 2  $\underline{\text{CF}}_3$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{F}_{12}\text{N}_2$  (496.4) Ber. C 43.55 H 4.87 N 5.64  
Gef. C 43.24 H 5.01 N 5.67

5-(n-Butyl)-3-trifluormethyl-1-[2,2,2-trifluor-1-trifluor-methyl(ethyl)]-pyrazol  $\underline{3a}$

6.50 g (15.8 mmol) 3-(n-Butyl)-5,5-bis(trifluormethyl)-2-[2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl(ethyl)]-1H-3-pyrazolin  $\underline{2a}$  werden 41 Stunden lang auf 85 °C (Bad) erhitzt, wobei alle 30 Minuten eine Spatelspitze voll Azobisisobutyronitril (AIBN) zugesetzt wird. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt durch präp Schichtchromatographie (Laufmittel: Hexan/Chloroform 2:1).

Ausb. 4.10 g (76%)  $\underline{3a}$  mit Sdp. 68 °C/14 Torr.

IR (Film): 1494  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.72 - 1.97 (m, 7H;  $\underline{\text{CH}}_2\underline{\text{CH}}_2\underline{\text{CH}}_3$ ), 2.63 (t br.,  $\underline{J}$  = 7 Hz, 2H; =C- $\underline{\text{CH}}_2$ ), 5.13 [sept.,  $\underline{J}$  = 6 Hz, 1H;  $\underline{\text{CH}}(\underline{\text{CF}}_3)_2$ ], 7.39 (s, 1H; = $\underline{\text{CH}}$ ). -  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -9.8 [d,  $\underline{J}$  = 6 Hz, 6F;  $\text{CH}(\underline{\text{CF}}_3)_2$ ], -15.15 (s, 3F; =C- $\underline{\text{CF}}_3$ ).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{F}_9\text{N}_2$  (342.2) Ber. C 38.61 H 3.24 N 8.19  
Gef. C 37.96 H 3.14 N 8.06

5-Isobutyl-3-trifluormethyl-1-[2,2,2-trifluor-1-trifluor-methyl(ethyl)]-pyrazol  $\underline{3b}$

6.36 g (15.4 mmol) 3-Isobutyl-5,5-bis(trifluormethyl)-2-[2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl(ethyl)]-1H-3-pyrazolin  $\underline{2b}$  [9a] werden 17 Stunden lang auf 85 °C (Bad) erhitzt, wobei stündlich eine Spatelspitze voll AIBN zugesetzt wurde. Das Rohprodukt wird säulenchromatographiert (Eluent: Hexan/Chloroform 2:1) und anschließend fraktionierend destilliert. Ausb.

3.42 g (65%)  $\underline{3b}$  mit Sdp. 78 - 79 °C/15 Torr.

IR (Film): 1495, 1475  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.99 [d,  $\underline{J}$  = 6 Hz, 6H;  $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ], 1.59 - 2.30 [m, 1H;  $\underline{\text{CH}}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ], 2.54 (d,  $\underline{J}$  = 7 Hz, 2H; =C- $\underline{\text{CH}}_2$ ), 5.17 [sept.,  $\underline{J}$  = 6 Hz, 1H;  $\underline{\text{CH}}(\underline{\text{CF}}_3)_2$ ], 6.44 (s, 1H; = $\underline{\text{CH}}$ ). -  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -9.75 [d] \* $\underline{J}$  = 6 Hz, 6F;  $\text{CH}(\underline{\text{CF}}_3)_2$ ], -15.2 (s, 3F; =C- $\underline{\text{CF}}_3$ ).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{F}_9\text{N}_2$  (342.2) Ber. C 38.61 H 3.24 N 8.19  
Gef. C 38.10 H 3.07 N 8.02

\*Signal zeigt zusätzliche Feinstruktur.



5-tert.-Butyl-3-trifluormethyl-1-[2,2,2-trifluor-1-trifluor-  
methyl(ethyl)]-pyrazol 3c

1.65 g (4 mmol) 3-tert.-Butyl-5,5-bis(trifluormethyl)-2-[2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl(ethyl)]-1H-3-pyrazolin 2c [9a] werden im Einschlußrohr 20 Stunden auf 130 °C erhitzt. 3c wird aus dem Reaktionsgemisch durch Säulenchromatographie (Eluent: Hexan/Chloroform 2:1) abgetrennt und i.Vak. fraktioniert. Ausb. 0.78 g (57%) 3c mit Sdp. 61 - 62 °C/12 Torr.

1.50 g (3.6 mmol) 2c werden 12 Stunden lang auf 85 °C erhitzt, wobei alle 30 Minuten eine Spatelspitze voll AIBN zugesetzt wird. Aufarbeitung wie oben. Ausb. 1.0 g (81%) 3c.

IR (Film): 1490, 1472  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.42 [s, 9H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 5.56 [sept.,  $\underline{J}$  = 6 Hz, 1H;  $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ ], 6.44 (s, 1H; =CH). -  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -10.9 [d,  $\underline{J}$  = 6 Hz, 6F;  $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ ], -15.5 (s, 3F; =C- $\text{CF}_3$ ).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{F}_9\text{N}_2$ (342.2)	Ber. C 38.61 H 3.24 N 8.19
	Gef. C 38.58 H 3.24 N 8.31

3-Trifluormethyl-1-[2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl(ethyl)]-  
1,4,5,6-tetrahydro-cyclopenta[c]pyrazol 3d

1.98 g (5 mmol) 3,3-Bis(trifluormethyl)-1-[2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl(ethyl)]-1,2,3,4,5,6-hexahydro-cyclopenta[c]-pyrazol 2d [9a] werden 18 Stunden im Einschlußrohr auf 200 °C erhitzt. 3d wird aus dem Reaktionsgemisch i.Vak. abdestilliert und anschließend durch präp. Schichtchromatographie (Laufmittel: Hexan/Chloroform 2:1) gereinigt. Ausb. 0.45 g (28%) 3d mit Sdp. 54 °C/14 Torr.

1.98 g (5 mmol) 2d werden 11 Stunden lang auf 85 °C erhitzt, wobei alle 30 Minuten eine Spatelspitze voll AIBN zugegeben wird. Aufarbeitung wie oben. Ausb. 0.92 g (56%) 3d.

IR (Film): 1524, 1482  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.54 - 3.07 (m, 6H;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 5.50 [sept.,  $\underline{J}$  = 7 Hz, 1H;  $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ ].  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -9.3 [d,  $\underline{J}$  = 7 Hz, 6F;  $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ ], -15.65 (s, 3F; =C- $\text{CF}_3$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}_9\text{N}_2$ (326.2)	Ber. C 36.82 H 2.16 N 8.59
	Gef. C 37.16 H 2.38 N 8.24

3-Trifluormethyl-1-[2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl(ethyl)]-4,5,6,7-tetrahydro-1H-indazol 3e

4.10 g (10 mmol) 3,3-Bis(trifluormethyl)-1-[2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl(ethyl)]-2,3,4,5,6,7-hexahydro-cyclohexa[c]-pyrazol 2e [9a] werden 35 Stunden lang im Einschlußrohr auf 130 °C erhitzt. 3e wird durch Säulenchromatographie (Eluent: Hexan/Chloroform 2:1) aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt und anschließend i.Vak. fraktioniert. Ausb. 0.62 g (18%) 3e mit Sdp. 48°C/0.25 Torr.

IR (Film): 1506, 1485 cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.48 - 2.28 (m, 4H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.28 - 2.92 (m, 4H; 2 =C-CH<sub>2</sub>), 5.14 [sept., J = 6.5 Hz, 1H; CH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. - <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -10.05 [d, J = 6.5 Hz, 6F; CH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], -15.9 (s, 3F; =C-CF<sub>3</sub>).

C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> F <sub>9</sub> N <sub>2</sub> (340.2)	Ber. C 38.84 H 2.67 N 8.23
	Gef. C 39.03 H 2.81 N 8.34

3-Trifluormethyl-1-[2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl(ethyl)]-4,5,6,7,8,9-hexahydro-1H-cycloocta[c]pyrazol 3f

3.00 g (6.8 mmol) 3,3-Bis(trifluormethyl)-1-[2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl(ethyl)]-2,3,4,5,6,7,8,9-octahydro-1H-cycloocta[c]pyrazol 3f [9a] werden 20 Stunden auf 85 °C erhitzt. In Abständen von je 30 Minuten wird jeweils eine Spatelspitze voll AIBN zugesetzt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt durch Säulenchromatographie (Eluent: Hexan/Chloroform 2:1) und anschließende Destillation. Ausb. 1.28 g (51%) 3f mit Sdp. 79 °C/14 Torr.

IR (Film): 1502, 1483, 1465, 1448 cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.15 - 2.00 [m, 8H; (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>], 2.66 (t, J = 6 Hz, 2H; =C-CH<sub>2</sub>), 2.77 (t, J = 6 Hz, 2H; =C-CH<sub>2</sub>), 5.12 [sept., J = 6 Hz, 1H; CH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. - <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -10.0 [d, J = 6 Hz, 6F; CH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], -16.5 (s, 3F; =C-CF<sub>3</sub>).

C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> F <sub>9</sub> N <sub>2</sub> (368.3)	Ber. C 42.40 H 3.56 N 7.61
	Gef. C 42.52 H 3.55 N 7.44

3,3-Bis(trifluormethyl)-1-[2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl(ethyl)]-1,4-dihydro-indeno[1,2-c]pyrazol 3g

6.48 g (14.6 mmol) 3,3-Bis(trifluormethyl)-1-[2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl(ethyl)]-1,2,3,4-tetrahydro-indeno[1,2-c]pyrazol 2g [1,9a] werden 88 Stunden auf 85 °C erhitzt, wobei alle 30 Minuten eine Spatelspitze voll AIBN zugesetzt wird. Die

Auftrennung des erhaltenen Produktgemisches erfolgt durch präp. Schichtchromatographie (Laufmittel: Hexan/Chloroform 2:1).

Ausb. 3.77 g (69%) 3g mit Schmp. 115 - 116 °C (aus Hexan).

IR (KBr): 1615, 1453  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.69 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5.57 [sept.,  $J$  = 6 Hz, 1H;  $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ ], 7.09 - 7.88 (m, 4H; Aromaten-H). -  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -10.25 [d,  $J$  = 6 Hz, 6F;  $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ ], -15.9 (s, 3F; =C- $\text{CF}_3$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{F}_9\text{N}_2$ (374.2)	Ber. C 44.94	H 1.89	N 7.49
	Gef. C 44.83	H 2.02	N 7.26

#### DANKSAGUNG

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung 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

- 1H-3-Pyrazoline, 5. Mitteilung. - 4. Mitteilung: K. Burger, F. Hein und G. Jannitsopoulos, Chem. Ber. 113, 3396 (1980).
- V.F. Vasil'eva und V.G. Yashunskii, Zh. Obshch. Khim. 34, 2059 (1964); Chem. Abstr. 61, 8299h (1964).
- 3a R. Huisgen, R. Grashey und H. Gotthardt, Chem. Ber. 101, 829 (1968).  
3b R. Huisgen und H. Gotthardt, Chem. Ber. 101, 839 (1968). Die 1H-3-Pyrazoline wurden hier als  $\Delta^4$ -Pyrazoline bezeichnet.
- B.V. Ioffe und V.V. Tsibul'skii, Chem. Het. Comp. USSR 6, 1166 (1970), engl. Übersetzung; Chem. Abstr. 72, 132606 y (1970).
- 5a P. Bouchet, J. Elguero und R. Jacquier, Tetrahedron 22, 2461 (1966).  
5b P. Baumes, J. Elguero, R. Jacquier und G. Tarrago, J. Heterocycl. Chem. 10, 763 (1973).
- M.K. Saxena, M.N. Gudi und M.V. George, Tetrahedron 29, 101 (1973).

- 7 G. Le Fevre und J. Hamelin, Tetrahedron Lett. 1978, 4503.
- 8 8a S.E. Armstrong und A.E. Tipping, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I 1975, 538 und 1411.  
8b S.E. Armstrong und A.E. Tipping, J. Fluorine Chem. 3, 119 (1973/74).
- 9 9a K. Burger, H. Schickaneder, F. Hein und J. Elguero, Tetrahedron 32, 389 (1979).  
9b K. Burger, H. Schickaneder und J. Elguero, Tetrahedron Lett. 1975, 2911.  
9c K. Burger, W. Thenn und A. Gieren, Angew. Chem. 86, 481 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 474 (1974).
- 10 10a W. Thenn, Dissertation, Techn. Universität München 1974.  
10b H. Schickaneder, Dissertation, Techn. Universität München, 1976.  
10c F. Hein, Dissertation, Techn. Universität München, 1979.
- 11 W.J. Middleton und C.G. Krespan, J. Org. Chem. 30, 1398 (1965).
- 12 K. Burger, J. Fehn und W. Thenn, Angew. Chem. 85, 541 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 502 (1973).
- 13 M.G. Barlow, Fluorocarbons and their Derivatives, R.E. Banks, Edit., Macdonald Technical & Scientific, London, 1970, S. 231 ff.
- 14 R. Fields. Annual Reports on NMR-Spectroscopy, Vol. 5A, E.F. Mooney, Edit., Academic Press, London - New York, 1972, S.99 ff.
- 15 J. Delettré, R. Bally, J.-P. Mornon, E. Alcalde, J. de Mendoza, R. Faure, E.-J. Vincent und J. Elguero, J. Heterocycl. Chem. 15, 185 (1978).
- 16 16a F. Hein, K. Burger und J. Firl, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1979, 792.  
16b K. Burger und C. Zettl, Chem.-Ztg. 104, 71 (1980).
- 17 K. Burger und E. Burgis, Liebigs Ann. Chem. 741, 39 (1971).
- 18 K. Burger, S. Penninger, M. Greisel und E. Daltrozso, J. Fluorine Chem. 15, 1 (1980).

- 19 H.G. Viehe, R. Merényi, L. Stella und Z. Janousek, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 18, 917 (1979).
- 20 F. Minisci und R. Galli, *Tetrahedron Lett.* 1966, 2532.
- 21 C.J. Michejda, D.H. Campbell, D.H. Sieh und S.R. Koepke, in *Organic Free Radicals*, W.A. Pryor, Edit., ACS Symposium Series 69, American Chemical Society, Washington, D.C. 1978, S. 292 ff.
- 22 R.D. Chambers, *Fluorine in Organic Chemistry*, J. Wiley & Sons, New-York - London - Sydney - Toronto, 1973, S. 122 ff.
- 23 O. Dengler, Dissertation in Vorbereitung.
- 24 24a R.C. Elderfield und K.L. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 1975 (1960).  
24b R.C. Elderfield und E.C. McClenachan, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 1982 (1960).
- 25 C. Engler und P. Riehm, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 18, 2245 (1885).
- 26 E.J. Zobian, W.S. Kelley und H.C. Dunathan, *J. Org. Chem.* 29, 584 (1964).
- 27 27a D. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* 60, 1458 (1938).  
27b W.R. Vaughan, *Org. Synth., Coll. Vol. III*, 329 (1955).