

Received: February 12, 1982

HETEROCYCLEN-SYNTHESEN MIT 4,4-BIS(TRIFLUORMETHYL)-1,3-DIAZABUTA-1,3-DIENEN, II [1]
SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG DER ISONITRIL- UND DIMETHOXY-CARBEN-ADDUKTE

KLAUS BURGER*, ULRIKE WASSMUTH UND STEFAN PENNINGER

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
München,
Lichtenbergstrasse 4, D-8046 Garching bei München, (B.R.D.)

ZUSAMMENFASSUNG

Die [4+1]-Cycloaddition von 4,4-Bis(trifluormethyl)-1,3-diazabuta-1,3-dienen 3, die aus Amidinen und Hexafluoraceton in Gegenwart wasserentziehender Mittel erhalten werden, und Isonitrilen bzw. Dimethoxycarben wird beschrieben. Die ^{19}F -NMR-Daten erlauben eine eindeutige Konfigurationszuordnung für die Isonitril-Addukte 5 - 9.

SUMMARY

[4+1] Cycloaddition reactions of 4,4-bis(trifluoromethyl)-1,3-diazabuta-1,3-dienes 3, accessible by reaction of amidines with hexafluoroacetone in the presence of dehydrating reagents, with isonitriles and dimethoxycarbene are described. Configuration of the isonitrile adducts 5 - 9 can be determined on basis of the ^{19}F NMR data.

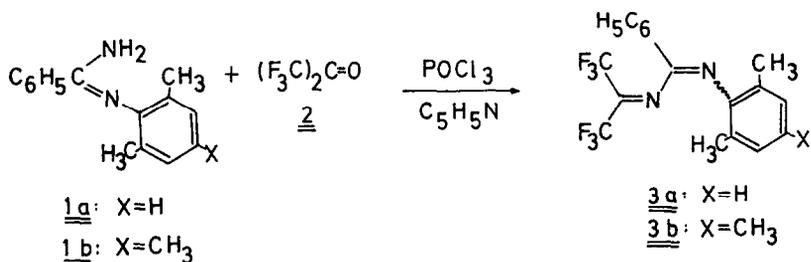
EINLEITUNG

Erste Versuche zur Synthese von 1-alkyl- und 1-aryl-substituierten 4,4-Bis(trifluormethyl)-1,3-diazabuta-1,3-dienen aus Amidinen und Hexafluoraceton, in Gegenwart wasserentziehender Mittel, wie Phosphoroxotrichlorid/Pyridin, oder durch Retro-Diels-Alder-Reaktion [2] aus 2,2,6,6-Tetrakis(trifluormethyl)-

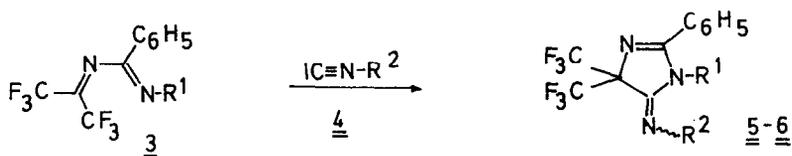
5,6-dihydro-2H-1,3,5-oxadiazinen scheiterten aufgrund von Folge-reaktionen [1]. Durch Einführung eines ortho-disubstituierten Arylrestes in die Skelettposition 1 des Heterodiens sollten diese Folgeprozesse jedoch unterdrückt werden können.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wir fanden nun, daß ausgehend von den Amidinen 1 und Hexafluoraceton 2 4,4-Bis(trifluormethyl)-1,3-diazabuta-1,3-diene 3 in guten Ausbeuten zugänglich sind [3]. Die bisher dargestellten Vertreter dieser Substanzklasse fallen als orangefarbene, ölige Flüssigkeiten an, die nach der destillativen Reinigung kristallisieren und im Kühlschrank unter Feuchtigkeitsausschluß monatelang lagerbar sind.

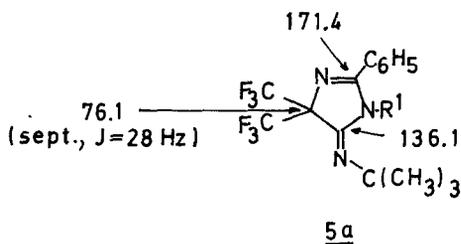


4,4-Bis(trifluormethyl)-1,3-diazabuta-1,3-diene 3 reagieren mit Isonitrilen 4 [4] im Temperaturbereich von 50 - 70 °C innerhalb von 24 - 36 Stunden quantitativ.



Die IR-Spektren (KBr) der [1:1]-Addukte zeigen im Doppelbindungsbereich jeweils zwei Absorptionen unterschiedlicher Intensität bei 1760 und 1715 cm⁻¹ (R² = tert.-Butyl) bzw. bei 1715 und 1690 cm⁻¹ (R² = 2,6-Dimethylphenyl) [5]. Wir leiten daraus das Vorliegen einer semicyclischen CN-Doppelbindung ab [6]. Die beiden magnetisch äquivalenten Trifluormethylgruppen

absorbieren bei $\delta = 5.5$ bzw. 7.2 ppm [7]. Für die aus 4,4-Bis(trifluormethyl)-1-oxa-3-azabuta-1,3-dienen und 4,4-Bis(trifluormethyl)-1-thia-3-azabuta-1,3-dienen und tert.-Butylisocyanid erhaltenen [4+1]-Cycloaddukte wurden δ -Werte von 5 bzw. 7 ppm gemessen [8,9]. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen, daß der Phenylring sowie die Reste R^1 und R^2 nicht an der Reaktion partizipieren. Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten der Verbindungen 5 bestätigen die Präsenz einer cyclischen Amidin-Funktion ($\delta = 171$ ppm) und einer semicyclischen CN-Doppelbindung ($\delta = 136$ ppm).



Im massenspektrometrischen Abbauschema werden die Bruchstücke der Retro-Reaktion und der [5 → 3+2]-Cycloreversion [10] $[(\text{F}_3\text{C})_2\text{C}=\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5]^+$ und $[\text{R}^1\text{N}=\text{C}=\text{NR}^2]^+$ bzw. für $\text{R}^2 = \text{tert.-Butyl}$ $[\text{R}^1\text{N}=\text{C}=\text{NH}]^+$ sowie das Fragment $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{NR}^1]^+$ mit großer Intensität gefunden. Damit ist eine 5-Imino-2-imidazolin-Struktur gesichert.

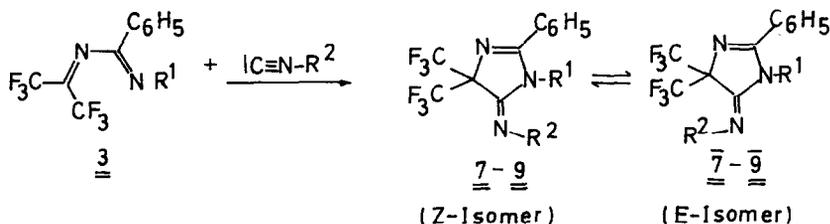


Tabelle 1

Z-/E-Isomerenverhältnis

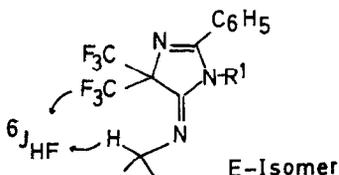
Verb.	R^2	Isomerenverhältnis Z-/E-	$^{19}\text{F-NMR}$ -Daten δ -Werte ppm
<u>7a</u> / <u>7a</u>	n-Butyl	65 : 35	5.5 9.4
<u>7b</u> / <u>7b</u>	n-Butyl	65 : 35	5.5 9.4
<u>8a</u> / <u>8a</u>	Benzyl	74 : 26	5.6 9.4

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Verb.	R ²	Isomerenverhältnis Z-/E-	¹⁹ F-NMR-Daten δ-Werte ppm	
<u>9a</u> / <u>9a</u>	Cyclohexyl	55 : 45	5.6	8.7
<u>9b</u> / <u>9b</u>	Cyclohexyl	55 : 45	5.5	8.6

Die Reaktion von 3 mit n-Butyl-, Benzyl- und Cyclohexylisocyanid folgt gleichfalls dem Schema der [4+1]-Cycloaddition. Die ¹⁹F-NMR-Spektren zeigen jedoch zwei Resonanzabsorptionen im Bereich von δ = 5.5 und 9 ppm. Dies spricht für das Vorliegen zweier stereoisomerer Formen. Die bei tieferem Feld registrierten Signale sind jeweils deutlich breiter; wir führen dies auf eine long range-Kopplung (⁶J_{HF} < 1 Hz) zurück. Das bedeutet, daß es sich bei den bei tieferem Feld absorbierenden Verbindungen um die bezüglich der semicyclischen CN-Doppelbindung E-konfigurierten 5-Imino-2-imidazoline 7 - 9 handeln sollte.



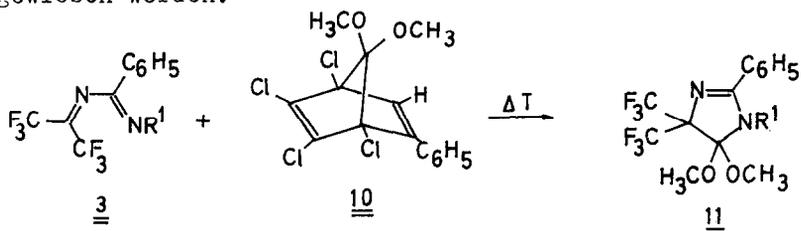
Diese Vermutung wird sowohl durch die ¹H-NMR- als auch die ¹³C-NMR-Daten gestützt. Die Protonenresonanzsignale des Restes R² der E-Isomeren werden bei tieferem Feld als die der entsprechenden Z-Isomeren gefunden, da dort der Rest R²

in den abschirmenden Bereich des aus der durch den Fünfring vorgegebenen Ebene gedrehten Arylrestes R¹ zu liegen kommt. Im ¹³C-NMR-Spektrum ist dieser Abschirmungseffekt nur für das α-Kohlenstoffatom des Restes R² deutlich erkennbar; das bei tieferem Feld aufgezeichnete, dem E-Isomeren zuzuordnende Resonanzsignal des α-Kohlenstoffatoms zeigt wiederum eine Linienverbreiterung, die ihre Ursache in einer ⁵J_{FC}-Kopplung hat.

Die charakteristische Lage der ¹⁹F-NMR-Signale für die E- (δ = 9 ppm) und Z-konfigurierten 5-Imino-4,4-bis(trifluormethyl)-2-imidazoline (δ = 5.5 ppm) erlaubt im Gegensatz zu den Oxa- und Thia-Analogen [8,9] eine eindeutige Konfigurationszuordnung für die aus tert.-Butylisonitril und 2,6-Dimethylphenylisonitril erhaltenen Addukte 5 und 6. Ein δ-Wert im Falle von

5a und 5b von 5.5 ppm spricht dafür, daß in Chloroform bei Raumtemperatur ausschließlich das Z-Isomere vorliegt. Aus dem chemischen Verschiebungswert für 6a und 6b ($\delta = 7.2$ ppm), dies entspricht dem Mittelwert der E- und Z-Isomeren, schließen wir, daß in Chloroform bei Raumtemperatur ein bezüglich der NMR-Zeitskala schnell verlaufender Isomerisierungsprozeß $\underline{6} \rightleftharpoons \overline{6}$ erfolgen muß. Diese Vermutung wird durch die Aufnahme von ^{19}F -NMR-Spektren bei tiefer Temperatur bestätigt. Unterhalb von -60°C werden in Chloroform zwei separate Signale für die E- und Z-Isomeren gefunden. Die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von E-/Z-Isomerisierungen von CN-Doppelbindungen in Iminen und Amidinen von den unmittelbar an den Stickstoff gebundenen Resten ist eingehend untersucht. Die gefundene Reihenfolge tert.-Butyl > Benzyl > n-Butyl > Cyclohexyl \gg 2,6-Dimethylphenyl entspricht der, die aufgrund der Literaturdaten [11], erwartet werden sollte.

Erhitzt man die Dimethoxycarben-Quelle, 7,7-Dimethoxynorbordien 10 [12], in Gegenwart von 3 in Toluol auf 125°C , so kann nach 3 - 4 Tagen ^{19}F -NMR-spektroskopisch kein 3 mehr nachgewiesen werden.



Die Konstitutionszuordnung der neu entstandenen Verbindungen gelingt anhand des massenspektrometrischen Abbauschemas. Während die Retro-Reaktion nur mit geringer Intensität (<1%) realisiert ist, stellt das aus einer [5→3+2]-Cycloreversion resultierende Fragmentation $[\text{R}^1-\text{N}=\text{C}(\text{OCH}_3)_2]^+$ den Basispeak dar. Folgende weitere Fragmentationen sind strukturbeweisend: $[\text{M}]^+$, $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, $[\text{M} - \text{OCH}_3, - \text{CF}_3]^+$, $[\text{M} - \text{OCH}_3, - \text{CF}_3, - \text{CH}_3]^+$, $[(\text{F}_3\text{C})_2\text{C}=\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5]^+$, $[(\text{F}_3\text{C})_2\text{C}=\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 - \text{F}]^+$, $[\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{N}-\text{R}^1]^+$, $[\text{CH}_3\text{O}-\text{C}=\text{N}-\text{R}^1]^+$. Die beiden magnetisch äquivalenten Trifluormethylgruppen in 11 treten als Singulett bei $\delta = 10.3$ ppm in Resonanz. Die ^{13}C -NMR-Daten stützen die vorgeschlagene Struktur 11, d.h. das Hetero-1,3-dien 3 wird auch in diesem Falle unter Erhalt seiner Skelettsequenz in das Ringsystem eingebaut.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmp. (nicht korrigiert) wurden mit einer Apparatur nach Tottoli (Fa. Büchi) bestimmt. Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen: IR: Perkin-Elmer 157 G bzw. 257. - $^1\text{H-NMR}$: Varian A 60, EM 360 bzw. Bruker WP 200 (TMS als innerer Standard). - $^{13}\text{C-NMR}$: Jeol FX 60 bzw. FX 90 (TMS als innerer Standard). - $^{19}\text{F-NMR}$: Jeol C 60 HL bei 56.45 MHz (Trifluoressigsäure als äußerer Standard). - Massenspektren: MS 9 von AEI (Elektronenenergie: 70 eV).

Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel 0.063 - 0.200 mm (Säulenabmessung: 50 x 2.5 cm) verwendet.

1-Aryl-2-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-1,3-diazabuta-1,3-diene $\underline{\underline{3}}$

Allgemeine Vorschrift: In einer mit CO_2 -Rückflußkühler ausgestatteten Apparatur werden der Lösung eines Amidins $\underline{\underline{1}}$ (40 mmol) in 200 ml wasserfreiem Ether unter intensivem Rühren bei 0 °C - -10 °C 8.30 g (50 mmol) Hexafluoraceton zugesetzt. Der entstandenen klaren Lösung werden bei -15 °C gleichzeitig 6.15 g (40 mmol) Phosphoroxotrichlorid und 12.65 g (160 mmol) Pyridin zugetropft. Nach zweitägigem Aufbewahren bei -20 °C wird das ausgefallene Pyridiniumsalz abgetrennt und das Filtrat eingeeengt. Der verbleibende Rückstand wird mehrmals mit kaltem, wasserfreiem Hexan extrahiert. Die vereinigten Hexanauszüge werden schließlich fraktioniert.

1-(2,6-Dimethylphenyl)-2-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-1,3-diazabuta-1,3-dien $\underline{\underline{3a}}$

8.96 g (40 mmol) N-(2,6-Dimethylphenyl)-benzamidin $\underline{\underline{1a}}$ liefern 12.65 g (85%) $\underline{\underline{3a}}$; Sdp. 89 °C/0.15 Torr; Schmp. 30 °C. IR (Film): 1620 cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.18 (s; 2 CH_3), 7.00 (s br.; 3 Aromaten-H), 7.34 - 7.67 (m; 3 Aromaten-H), 7.67 - 8.05 (m; 2 Aromaten-H). - $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): δ = 10.0 [s; $\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$]. - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 17.9 (CH_3), 116.0 [q, $\underline{\underline{J}}$ = 285 Hz; $\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$], 124.2, 127.1, 127.8, 128.0, 128.9, 131.7, 132.0, 143.8 (Aromaten-C), 141.4 [sept., $\underline{\underline{J}}$ = 37 Hz; $\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$], 152.1 (C-2).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{N}_2$ (372.3)

Ber. C 58.07 H 3.79 N 7.52

Gef. C 57.97 H 3.86 N 7.41

2-Phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-diazabuta-1,3-dien 3b

9.50 g (40 mmol) N-(2,4,6-Trimethylphenyl)-benzamidin 1b liefern 13.30 g (86%) 3b; Sdp. 96 °C/0.2 Torr; Schmp. 39 °C. - IR (Film): 1625 cm⁻¹. - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.15 (s; 2 o-CH₃), 2.23 (s; p-CH₃), 6.87 (s br.; 2 Aromaten-H), 7.36 - 7.70 (m; 3 Aromaten-H), 7.70 - 8.09 (m; 2 Aromaten-H). - ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = 10.0 [s; N=C(CF₃)₂]. - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 17.9 (o-CH₃), 20.7 (p-CH₃), 116.0 [q, J = 285 Hz; N=C(CF₃)₂], 127.1, 127.6, 128.2, 128.8, 128.9, 131.9, 133.5, 141.3 (Aromaten-C), 141.3 [sept., J = 38 Hz; N=C(CF₃)₂], 152.1 (C-2).

C ₁₉ H ₁₆ F ₆ N ₂	(386.3)	Ber.	C 59.07	H 4.17	N 7.25
		Gef.	C 58.75	H 4.23	N 7.36

1-Aryl-5-imino-2-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2-imidazoline 5 - 2

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Äquimolare Mengen an 3 und des entsprechenden Isonitrils (5 mmol) werden in 25 ml wasserfreiem Toluol 24 - 36 Stunden auf 50 - 70 °C (Badtemperatur) erhitzt. Der Fortgang der Reaktion wird ¹⁹F-NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der verbleibende Rückstand zweimal aus Hexan umkristallisiert.

5-tert.-Butylimino-1-(2,6-dimethylphenyl)-2-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2-imidazolin 5a

1.86 g (5 mmol) 3a und 0.42 g (5 mmol) tert.-Butylisocyanid liefern 1.80 g (79%) 5a; Schmp. 116 °C. - IR (KBr): 1758, 1715, 1607, 1598, 1569 cm⁻¹. - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.93 [s; C(CH₃)₃], 2.15 (s; 2 CH₃), 7.00 - 7.28 (m; 3 Aromaten-H), 7.28 - 7.53 (m; 5 Aromaten-H). - ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = 5.5 [s; C(CF₃)₂]. - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 18.4 (CH₃), 31.2 [C(CH₃)₃], 55.5 [C(CH₃)₃], 76.1 (sept., J = 28 Hz; C-4), 121.7 (q, J = 286 Hz; CF₃), 128.0, 128.2, 129.0, 129.1, 130.0, 131.2, 134.8, 138.1 (Aromaten-C), 136.1 (C-5), 171.4 (C-2).

C ₂₃ H ₂₃ F ₆ N ₃	(455.4)	Ber.	C 60.66	H 5.09	N 9.23
		Gef.	C 60.63	H 4.99	N 9.07

5-tert.-Butylimino-2-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolin 5b

1.93 g (5 mmol) 3b und 0.42 g (5 mmol) tert.-Butylisocyanid liefern 1.80 g (77%) 5b; Schmp. 112 °C. - IR (KBr): 1760, 1718, 1602, 1593, 1558 cm⁻¹. - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.93 [s; C(CH₃)₃], 2.07 (s; 2 o-CH₃), 2.27 (s; p-CH₃), 6.85 (s br.; 2 Aromaten-H), 7.22 (s; 5 Aromaten-H). - ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = 5.5 [s; C(CF₃)₂]. - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 18.3 (o-CH₃), 21.1 (p-CH₃), 31.2 [C(CH₃)₃], 55.5 [C(CH₃)₃], 76.0 (sept., J = 28 Hz; C-4), 121.7 (q, J = 286 Hz; CF₃), 128.0, 128.2, 129.3, 129.7, 131.2, 132.1, 137.7, 139.9 (Aromaten-C), 136.4 (C-5), 171.7 (C-2).

C₂₄H₂₅F₆N₃ (469.5)

Ber. C 61.40 H 5.37 N 8.95

Gef. C 61.34 H 5.24 N 8.75

1-(2,6-Dimethylphenyl)-5-(2,6-dimethylphenylimino)-2-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2-imidazolin 6a

1.86 g (5 mmol) 3a und 0.66 g (5 mmol) 2,6-Dimethylphenylisocyanid liefern 2.35 g (93%) 6a; Schmp. 156 °C. - IR (KBr): 1718, 1690, 1608 cm⁻¹; (CCl₄): 1705, 1615, 1600 cm⁻¹. - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.00 (s; 2 CH₃), 2.08 (s; 2 CH₃), 6.57 - 7.55 (m; 11 Aromaten-H). - ¹⁹F-NMR (CHCl₃): δ = 7.2 [s; C(CF₃)₂]. - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 18.6 (CH₃), 76.2 (sept., J = 29 Hz; C-4), 121.5 (q, J = 285 Hz; CF₃), 122.8, 125.9, 127.0, 128.1, 128.3, 128.4, 129.3, 132.1, 132.7, 136.5, 142.7, 146.0 (Aromaten-C und C-5), 170.6 (C-2).

C₂₇H₂₃F₆N₃ (503.5)

Ber. C 64.41 H 4.60 N 8.35

Gef. C 64.37 H 4.77 N 8.42

5-(2,6-Dimethylphenylimino)-2-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolin 6b

1.93 g (5 mmol) 3b und 0.66 g (5 mmol) 2,6-Dimethylphenylisocyanid liefern 2.40 g (93%) 6b; Schmp. 119 °C. - IR (KBr): 1715, 1685, 1610 cm⁻¹; (CCl₄): 1705, 1612 cm⁻¹. - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.02 (s br.; 4 o-CH₃), 2.12 (s; p-CH₃), 6.48 - 7.60 (m; 10 Aromaten-H). - ¹⁹F-NMR (CHCl₃): δ = 7.2 [s; C(CF₃)₂]. - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 18.6 (o-CH₃), 20.8 (p-CH₃), 76.1 (sept., J = 29 Hz; C-4), 121.5 (q, J = 285 Hz; CF₃),

122.6, 126.0, 127.0, 127.9, 128.3, 128.4, 129.2, 130.1, 132.1, 136.0, 139.1, 142.9, 146.4 (Aromaten-C und C-5), 170.7 (C -2).

$C_{28}H_{25}F_6N_3$ (517.5) Ber. C 64.99 H 4.87 N 8.12
Gef. C 65.27 H 4.96 N 8.26

5-(n-Butylimino)-1-(2,6-dimethylphenyl)-2-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2-imidazolin $\underline{7a}/\overline{7a}$ (Z-/E-Isomerengemisch)

1.86 g (5 mmol) $\underline{3a}$ und 0.42 g (5 mmol) n-Butylisocyanid liefern 2.10 g (92%) eines Z-/E-Isomerengemisches $\underline{7a}/\overline{7a}$ im Verhältnis 65:35; Schmp. 72 °C. - IR (KBr): 1702, 1613, 1602, 1575 cm^{-1} .

$\underline{7a}$: 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.74 (t, J = 7.2 Hz; CH_2CH_3), 1.05 - 1.55 (m; $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 2.17 (s; 2 CH_3), 2.81 (t, J = 6.7 Hz; N- CH_2), 7.00 - 7.50 (m; 8 Aromaten-H). - ^{19}F -NMR ($CHCl_3$): δ = 5.5 [s; $C(CF_3)_2$].

$\overline{7a}$: 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.85 (t, J = 7.2 Hz; CH_2CH_3), 1.05 - 1.55 (m; $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 2.04 (s; 2 CH_3), 3.64 (t br., J = 7.3 Hz; N- CH_2), 7.00 - 7.50 (m; 8 Aromaten-H). - ^{19}F -NMR ($CHCl_3$): δ = 9.4 [s br.; $C(CF_3)_2$].

$C_{23}H_{23}F_6N_3$ (455.4) Ber. C 60.66 H 5.09 N 9.23
Gef. C 60.94 H 5.20 N 9.18

5-(n-Butylimino)-2-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolin $\underline{7b}/\overline{7b}$ (Z-/E-Isomerengemisch)

1.93 g (5 mmol) $\underline{3b}$ und 0.42 g (5 mmol) n-Butylisocyanid liefern 2.10 g (89%) eines Z-/E-Isomerengemisches $\underline{7b}/\overline{7b}$ im Verhältnis 65:35; Schmp. 66 °C. - IR (KBr): 1697, 1603, 1590, 1562 cm^{-1} .

$\underline{7b}$: 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.74 (t, J = 7.2 Hz; CH_2CH_3), 1.05 - 1.55 (m; $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 2.11 (s; 2 o- CH_3), 2.29 (s; p- CH_3), 2.83 (t, J = 6.5 Hz; N- CH_2), 6.86 (s br.; 2 Aromaten-H), 7.15 - 7.45 (m; 5 Aromaten-H). - ^{19}F -NMR ($CHCl_3$): δ = 5.5 [s; $C(CF_3)_2$].

$\overline{7b}$: 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.86 (t, J = 7.1 Hz; CH_2CH_3), 1.05 - 1.55 (m; $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.99 (s; 2 o- CH_3), 2.29 (s; p- CH_3), 3.64 (t, J = 6.9 Hz; N- CH_2), 6.86 (s br.; 2 Aromaten-

H), 7.15 - 7.45 (m; 5 Aromaten-H). - ^{19}F -NMR (CHCl_3): $\delta = 9.4$ [s; $\text{C}(\text{CF}_3)_2$].

$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{F}_6\text{N}_3$ (469.5) Ber. C 61.40 H 5.37 N 8.95
Gef. C 61.56 H 5.47 N 8.95

5-Benzylimino-1-(2,6-dimethylphenyl)-2-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2-imidazolin $\underline{8a}/\underline{8a}$ (Z-/E-Isomerengemisch)

1.86 g (5 mmol) $\underline{3a}$ und 0.60 g (5 mmol) Benzylisocyanid liefern 2.28 g (93%) eines Z-/E-Isomerengemisches $\underline{8a}/\underline{8a}$ im Verhältnis 74:26; Schmp. 94 °C. - IR (KBr): 1697, 1603, 1592, 1565 cm^{-1} .

$\underline{8a}$: ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.07$ (s; 2 CH_3), 4.08 (s; N- CH_2), 6.85 - 7.50 (m; 8 Aromaten-H). - ^{19}F -NMR (CHCl_3): $\delta = 5.6$ [s; $\text{C}(\text{CF}_3)_2$].

$\underline{8a}$: ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.07$ (s; 2 CH_3), 4.88 (s br.; N- CH_2), 6.85 - 7.50 (m; 8 Aromaten-H). - ^{19}F -NMR (CHCl_3): $\delta = 9.4$ [s br.; $\text{C}(\text{CF}_3)_2$].

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{F}_6\text{N}_3$ (489.5) Ber. C 63.80 H 4.32 N 8.58
Gef. C 64.06 H 4.39 N 8.57

5-Cyclohexylimino-1-(2,6-dimethylphenyl)-2-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2-imidazolin $\underline{9a}/\underline{9a}$ (Z-/E-Isomerengemisch)

1.86 g (5 mmol) $\underline{3a}$ und 0.55 g (5 mmol) Cyclohexylisocyanid liefern 2.10 g (87%) eines Z-/E-Isomerengemisches $\underline{9a}/\underline{9a}$ im Verhältnis 55:45; Schmp. 121 °C. - IR (KBr): 1703, 1604, 1592, 1563 cm^{-1} .

$\underline{9a}$: ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.60 - 1.75$ [m; $(\text{CH}_2)_5$], 2.17 (s; 2 CH_3), 2.90 (mc; N- CH), 7.00 - 7.45 (m; 8 Aromaten-H). - ^{19}F -NMR (CHCl_3): $\delta = 5.6$ [s br.; $\text{C}(\text{CF}_3)_2$].

$\underline{9a}$: ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.60 - 1.75$ [m; $(\text{CH}_2)_5$], 2.04 (s; 2 CH_3), 3.82 (mc; N- CH), 7.00 - 7.45 (m; 8 Aromaten-H). - ^{19}F -NMR (CHCl_3): $\delta = 8.7$ [s br.; $\text{C}(\text{CF}_3)_2$].

$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{F}_6\text{N}_3$ (481.5) Ber. C 62.36 H 5.23 N 8.73
Gef. C 62.20 H 5.23 N 8.86

5-Cyclohexylimino-2-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolin 9b/9b (Z-/E-Isomerengemisch)

1.93 g (5 mmol) 3b und 0.55 g (5 mmol) Cyclohexylisocyanid liefern 1.90 g (77%) eines Z-/E-Isomerengemisches 9b/9b im Verhältnis 55:45; Schmp. 108 °C. - IR (KBr): 1692, 1612, 1600, 1573 cm⁻¹.

9b: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.65 - 1.75 [m; (CH₂)₅], 2.11 (s; 2 o-CH₃), 2.28 (s; p-CH₃), 2.97 (mc; N-CH), 6.86 (s br.; 2 Aromaten-H), 7.15 - 7.45 (m; 5 Aromaten-H). - ¹⁹F-NMR (CHCl₃): δ = 5.5 [s br.; C(CF₃)₂].

9b: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.65 - 1.75 [m; (CH₂)₅], 1.99 (s; 2 o-CH₃), 2.28 (s; p-CH₃), 3.84 (mc; N-CH), 6.86 (s br.; 2 Aromaten-H), 7.15 - 7.45 (m; 5 Aromaten-H). - ¹⁹F-NMR (CHCl₃): δ = 8.6 [s br.; C(CF₃)₂].

C ₂₆ H ₂₇ F ₆ N ₃	(495.5)	Ber. C 63.02 H 5.49 N 8.48
		Gef. C 63.20 H 5.58 N 8.55

1-Aryl-5,5-dimethoxy-2-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2-imidazoline 11

Allgemeine Vorschrift: Zu einer Lösung von 5 mmol 3 in 10 ml wasserfreiem Toluol werden unter Rühren bei 125 °C (Badtemperatur) im Verlaufe von 3 Stunden 4.80 g (13.1 mmol) 7,7-Dimethoxy-norbornadien 10 [11], in 20 ml Toluol gelöst, getropft. Der Reaktionsverlauf wird ¹⁹F-NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 2 - 3 Tagen bei 125 °C wird das Lösungsmittel entfernt. Die Abtrennung der Verbindungen 11 aus dem Reaktionsgemisch erfolgt durch Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform/Hexan 1:1); danach wird aus Hexan umkristallisiert.

5,5-Dimethoxy-1-(2,6-dimethylphenyl)-2-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2-imidazolin 11a

1.86 g (5 mmol) 3a und 4.80 g (13.1 mmol) 10 liefern 2.15 g (96%) 11a; Schmp. 135 °C. - IR (KBr): 1603, 1560 cm⁻¹. - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.30 (s; 2 CH₃), 3.30 (s; 2 OCH₃), 6.90 - 7.50 (m; 8 Aromaten-H). - ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = 10.3 [s; C(CF₃)₂]. - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.0 (CH₃), 52.9 (OCH₃), 80.2 (sept., J = 27 Hz; C-4), 118.8 (C-5), 122.6 (q, J = 284

Hz; $\underline{\text{CF}}_3$), 127.8, 128.2, 128.8, 129.0, 129.7, 130.8, 134.6, 139.4 (Aromaten- $\underline{\text{C}}$), 167.6 ($\underline{\text{C}}-2$).

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$ (446.4) Ber. C 56.50 H 4.52 N 6.28
Gef. C 56.61 H 4.54 N 6.35

5,5-Dimethoxy-2-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolin 11b

1.93 g (5 mmol) 3b und 4.80 g (13.1 mmol) 10 liefern 2.25 g (97%) 11b; Schmp. 148 °C. - IR (KBr): 1605, 1590, 1563 cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.22 (s br.; 3 $\underline{\text{CH}}_3$), 3.30 (s; 2 OCH_3), 6.78 (s; 2 Aromaten- $\underline{\text{H}}$), 7.00 - 7.47 (m; 5 Aromaten- $\underline{\text{H}}$). - $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): δ = 10.3 [s; $\text{C}(\underline{\text{CF}}_3)_2$]. - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 18.9 (o- $\underline{\text{CH}}_3$), 20.9 (p- $\underline{\text{CH}}_3$), 52.9 (OCH_3), 80.1 (sept., $\underline{\text{J}}$ = 27 Hz; $\underline{\text{C}}-4$), 118.6 ($\underline{\text{C}}-5$), 122.7 (q, $\underline{\text{J}}$ = 283 Hz; $\underline{\text{CF}}_3$), 127.8, 128.2, 129.7, 130.6, 131.9, 138.6, 138.9 (Aromaten- $\underline{\text{C}}$), 167.7 ($\underline{\text{C}}-2$).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$ (460.4) Ber. C 57.39 H 4.82 N 6.08
Gef. C 57.33 H 4.84 N 6.08

DANKSAGUNG

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

BIBLIOGRAPHIE

- 1 I. Mitteilung: K. Burger, S. Penninger, M. Greisel und E. Daltrozzo, J. Fluorine Chem. 15, 1 (1980).
- 2 J.L. Ripoll, A. Rouessac und F. Rouessac, Tetrahedron 34, 19 (1978); Lit.-Zusammenfassung siehe dort.
- 3 Kurzmitteilung: K. Burger und S. Penninger, Synthesis 1978, 524.

- 4 H.J. Kabbe in Isonitrile Chemistry, I. Ugi, Edit., Academic Press, New York - London, 1971, 93; Lit.-Zusammenfassung siehe dort.
- 5 In Tetrachlormethan wird für die Verbindungen 6a und 6b in diesem Bereich nur eine Absorption gefunden.
- 6 J.A. Deyrup, Tetrahedron Lett. 1971, 2191.
- 7 Die chemischen Verschiebungswerte der hochfeld vom Standard aufgezeichneten Signale werden mit einem negativen Vorzeichen versehen.
- 8 W.D. Roth, Dissertation Techn. Universität München, 1976.
- 9 K. Burger, R. Ottlinger und J. Albanbauer, Chem. Ber. 110, 2114 (1977).
- 10 G. Bianchi, C. De Micheli und R. Gandolfi, Angew. Chem. 91, 781 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 18, 721 (1979); Lit.-Zusammenfassung siehe dort.
- 11 H.-O. Kalinowski und H. Kessler in Topics in Stereochemistry, N.L. Allinger und E.L. Eliel, Edit., Wiley-Interscience, New York - London - Sydney - Toronto, Vol. 7, 1973, 332; Lit.-Zusammenfassung siehe dort.
- 12 R.W. Hoffmann, K. Steinbach und W. Lilienblum, Chem. Ber. 109, 1759 (1976) und dort zitierte Lit.