

Received: February 6, 1989; accepted: March 24, 1989

ÜBER DAS SYNTHESEPOTENTIAL TRIFLUORMETHYL-SUBSTITUIERTER ZINN-HETEROCYCLLEN

KLAUS BURGER*, KLAUS GEITH UND NORBERT SEWALD

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

ZUSAMMENFASSUNG

4,4-Bis(trifluormethyl)-substituierte Heterodiene des Typs
 $(F_3C)_2C=N-C(R^1)=X$ (X = O, S, NR²)
 reagieren mit zweiwertigen Zinnverbindungen [Zinn(II)-chlorid, Stannocen etc.] nach dem Schema der [4+1]-Cycloaddition. Durch den Cycloadditionsprozeß erfolgt eine Umpolung des Kohlenstoffatoms, das die beiden Trifluormethylgruppen trägt. Dies ist Voraussetzung für eine kontrollierte, stufenweise Fluorid-Eliminierung aus einer der beiden Trifluormethylgruppen. Trifluormethyl-substituierte Zinn-Heterocyclen sind damit wertvolle Bausteine für die Synthese fluor- und trifluormethyl-substituierter organischer Verbindungen.

SUMMARY

4,4-Bis(trifluoromethyl) substituted heterodienes of type
 $(F_3C)_2C=N-C(R^1)=X$ (X = O, S, NR²)
 react with tin (II) compounds [tin (II) chloride, stannocene etc.] to give [4+1] cycloadducts. The cycloaddition process causes an 'Umpolung' at the carbon atom the two trifluoromethyl groups are attached to. This is the precondition for a controlled, stepwise elimination of fluoride from one of the two trifluoromethyl groups. Trifluoromethyl substituted tin heterocycles therefore are useful building blocks for synthesis of fluoro and trifluoromethyl substituted organic compounds.

EINLEITUNG

Synthesen von Metallacyclen durch [4+1]-Cycloaddition der Carben-Analoga der schweren Elemente der vierten Hauptgruppe an Diene bzw. Heterodiene wurden erst in jüngster Zeit beschrieben [1-7]. In der Regel bedient man sich der "in-situ-Technik" zur Erzeugung der SnR₂- bzw. GeR₂-Spezies [8,9]. Für die bislang bekannten Reaktionen wird ein konzertierter Reaktionsverlauf diskutiert [6]. Wir berichten nun über das Cycloadditionsverhalten von Zinn(II)-chlorid und Stannocen gegenüber trifluormethyl-substituierten Heterodienen sowie das synthetische Potential der erhaltenen Cycloaddukte.

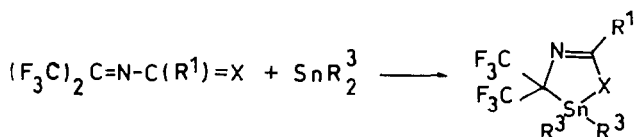
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4 4-Bis(trifluormethyl)-substituierte Heterodiene des Typs

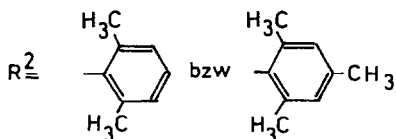


gehören zu den reaktivsten Dienen die die organische Chemie bislang kennt [12] Aufgrund der ausgeprägten Ladungsunsymmetrie verlaufen die Cycloadditionsreaktionen bevorzugt mehrstufig [13] Eingehende Untersuchungen des Cycloadditionsverhaltens führten zur Entdeckung einer Reihe überraschender vom Diels-Alder-Schema abweichender Dien-Reaktionen [14-16] die zum Teil auch auf fluorfreie Systeme übertragbar sind [17 18]

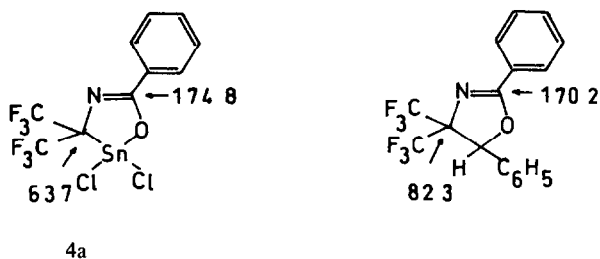
Ausgehend von **1 - 3** gelingen Fünfringsynthesen mit zahlreichen Eiserkomponenten wie Carbenen [11c 19] Isonitrilen [10b 11c 20] Phosphiten [21] Chalkogenen [22] u.a. Mit wasserfreiem Zinn(II)-chlorid Zinn(II)-chlorid-Monohydrat Zinn(II)-bromid und Stannocen reagieren die Heterodiene **1** und **3** glatt. Dagegen gelingt keine [4+1]-Cycloaddition mit Zinn(II)-fluorid unter den angewandten Reaktionsbedingungen [23]. Die Cycloaddukte des Zinn(II)-chlorids sind in der untersuchten Reihe jeweils am stabilsten und aus dieser Klasse wiederum die Addukte der Heterodiene **3**. Die vom Stannocen abgeleiteten Produkte unterliegen zum Teil bereits unter den Bildungsbedingungen Folgereaktionen [24]. Die Struktur der Addukte geht eindeutig aus den ^{13}C - ^{19}F -NMR- und den massenspektrometrischen Daten (Isotopenverteilung!) hervor. Ein δ -Wert von 174 ppm für das C(5)-Atom in **4a** spricht für dessen Einbau in einen Fünfring [25]. Das die beiden Trifluormethylgruppen tragende C-Atom tritt bei $\delta = 63.7$ ppm (sept $J = 33$ Hz) in Resonanz. Damit ist seine sp^3 -Hybridisierung zweifelsfrei bewiesen.



	X
<u>1</u>	O
<u>2</u>	S
<u>3</u>	NR ²

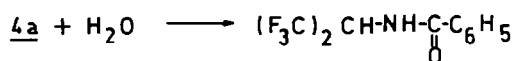
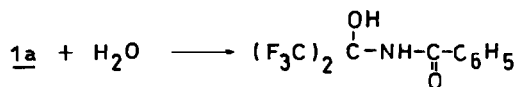


	X	R ¹	R ³
<u>4</u>	O	Aryl	Cl
<u>5</u>	O	"	C ₅ H ₅
<u>6</u>	S	"	Cl
<u>7</u>	S	"	C ₅ H ₅
<u>8</u>	NR ²	"	Cl
<u>9</u>	NR ²	"	C ₅ H ₅



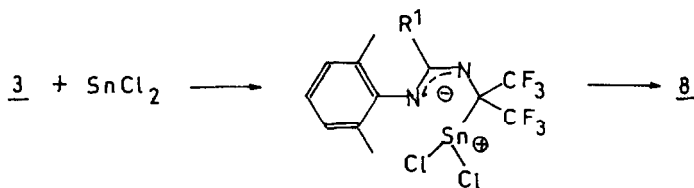
Das im ^{19}F -NMR-Spektrum für das geminale Trifluormethylgruppen- Paar registrierte Fluorsignal ist von zwei Satelliten flankiert. Die Größe der Kopplungskonstante ($J = 52 \text{ Hz}$) spricht für eine Distanz von drei Bindungen zwischen den Elementen Fluor und Zinn [26] d.h. das Zinn ist unmittelbarer Nachbar der $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ -Funktion im Molekül.

Mit der $[4+1]$ -Cycloaddition des SnCl_2 an das Heterodien ist eine Oxidation des Zinns ($\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$) gekoppelt. Entsprechend erfährt das durch das Heterodien in den Ring eingebrachte Skelett eine Reduktion. Dies kommt z.B. im unterschiedlichen Reaktionsverhalten von **1** bzw. **4** gegenüber Wasser deutlich zum Ausdruck. Wasser fungiert gegenüber **1** als Nucleophil [23, 27], während es bei der Hydrolyse von **4** die Rolle eines Protonendonators übernimmt [28]. Wie erwartet hat die Cycloaddition der Zinn(II)-Verbindung an das Heterodien damit zu einer Umpolung des die beiden Trifluormethylgruppen tragenden Kohlenstoffatoms geführt.



Die ^{19}F -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von **3** mit SnCl_2 in wasserfreiem Aceton zeigt das Verschwinden des Eduktsignals in Minutenfrist. An seiner Stelle erscheinen zwei neue Signale bei $\delta = 15.2$ und 16.1 ppm , die beide von Zinn-Satelliten flankiert sind ($^3J_{\text{F-Sn}} = 44$ bzw. 36 Hz). Das letztere Signal verschwindet mit dem Fortgang der Reaktion wieder. Das Signal

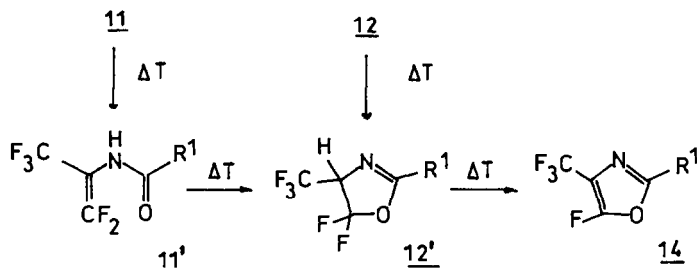
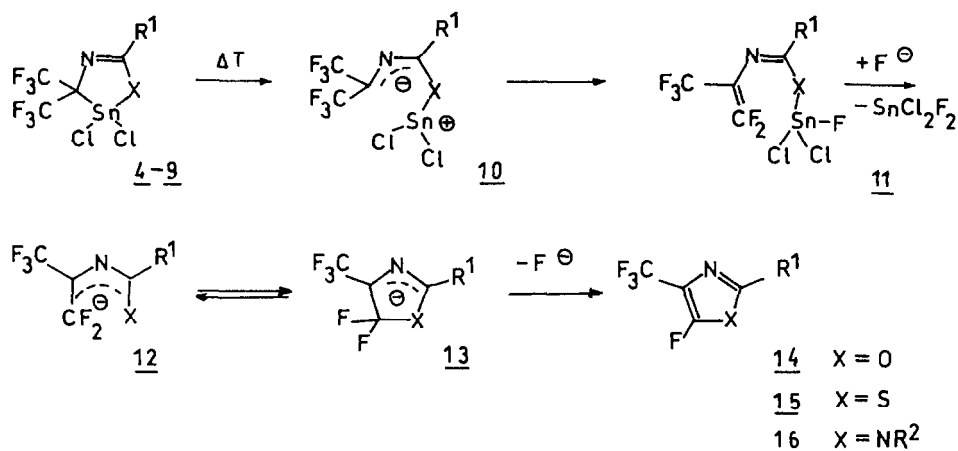
bei $\delta = 15.2$ ppm ordnen wir dem Zinn-Heterocyclus **8** das intermediär auftretende Signal einer Zwischenstufe zu die aufgrund der zu beobachtenden Zinn-Satelliten die $-\text{Sn}(\text{Cl})_2-\text{C}(\text{CF}_3)_2$ -Partialstruktur bereits besitzen muß Da die polareren Heterodiene **1** sowohl mit Zinn(II)- als auch mit Germanium(II)-Verbindungen [24 27] schneller reagieren als die Heterodiene **3** und die Zwischenstufe nur in relativ polaren Solventien in solchen Konzentrationen auftritt die einen spektroskopischen Nachweis erlauben schlagen wir eine dipolare Struktur für die Zwischenstufe der [4+1]- Cycloaddition von Zinn(II)-Verbindungen an die Heterodiene **1 - 3** vor Damit gelang erstmals der Nachweis einer Zwischenstufe bei der Cycloaddition einer Zinn(II)-Spezies an ein Heterodien



Die vom Zinn(II)-chlorid abgeleiteten Metallacyclen **8** sind in wasserfreiem Medium bei Temperaturen $\leq 0^\circ\text{C}$ längere Zeit lagerbar Die Addukte des Stannocens unterliegen bereits unter ihren Bildungsbedingungen teilweise den nachstehend diskutierten Folgereaktionen Für die Heterodiene **2** die erst bei ca 80°C durch einen electrocyclischen Prozeß aus 2,2-Bis(trifluormethyl)-1,3-thiazeten zugänglich werden [10b] gelang der Nachweis eines [4+1]-Cycloaddukts selbst bei der Reaktion mit Zinn(II)-chlorid bisher nicht Da die Folgeprodukte jedoch denen entsprechen die auch aus den Heterodienen **1** und **3** bzw **4** und **8** hervorgehen ist an einem parallelen Reaktionsverlauf nicht zu zweifeln

Trotz ihrer Thermolabilität und der bisher nicht erfolgreichen Isolierungsversuche besitzen die beschriebenen trifluormethyl-substituierten Zinn-Heterocyclen ein überraschend großes synthetisches Potential denn bei thermischer Belastung erfolgt ein über mehrere Stufen verlaufender kontrollierbarer einheitlicher Abbau einer der Trifluormethylgruppen

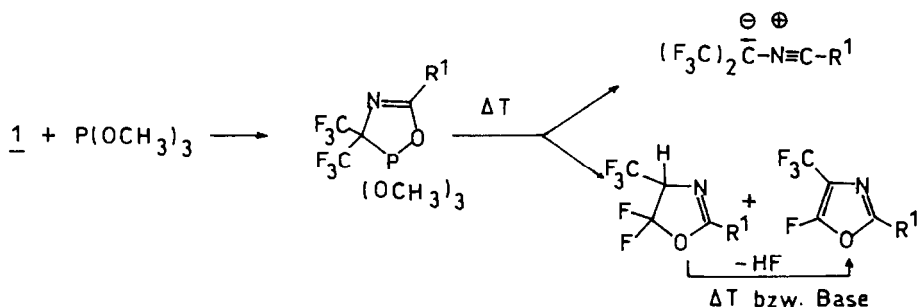
Die Reaktionssequenz startet mit einer heterolytischen Ringöffnung Der entstehende 1x-Dipol **10** stößt aus seiner Azaallylanion-Partialstruktur ein Fluoridion aus (**10** \rightarrow **11**) wobei vermutlich das positive Ladungszentrum am Zinn beim Eliminierungs-Prozeß assistiert Die Spaltung der Sn-X-Bindung (**11** \rightarrow **12**) wird durch Fluoridionen induziert Das auf diesem Wege freigesetzte Heteropentadienylanion unterliegt unter den Reaktionsbedingungen spontan einem electrocyclischen Ringschluß mit Eliminierung [29] Treibende Kraft für die leicht verlaufende Fluorid-Eliminierung ist die dadurch erzielte Aromatisierung Die Zwischenstufen **11** und **12** der postulierten Reaktionssequenz konnten in ihrer protonierten Form (**11'** **12'**) isoliert und eindeutig charakterisiert werden Sie können bei entsprechender Reaktionsführung (^{19}F -NMR- Analyse) als Hauptprodukt der Reaktion isoliert werden



Die Verbindungen **11'** können thermisch stufenweise in **12'** und dieses danach in **14** umgewandelt werden. Bei Zusatz von tertiären Basen können Auslösetemperatur und Reaktionszeit für die Umwandlung **12'** → **14** abgesenkt werden. Rührt man eine Lösung der Stannole **4**, **5**, **8** bzw. **9** mehrere Tage bei Raumtemperatur oder erhitzt diese mehrere Stunden auf 100 - 120 °C (Badtemperatur ¹⁹F-NMR-Analyse) so erhält man die 13-Azole **14**, **16**.

Die 13-Azole **14-16** sind in einer Eintopfreaktion aus **1-3** und Zinn(II)-chlorid direkt zugänglich. Eine Isolierung der Zwischenstufen ist nicht notwendig. Der für die Bildung der 5-Fluor-4-trifluormethyl-13-azole **14-16** aus **1-3** postulierte Reaktionsverlauf via Zinn(IV)-Heterocyclus wird zusätzlich dadurch gestützt, daß die aus **1** mit P(III)-Verbindungen erhaltlichen Phosphorane [21] ein sehr ähnliches Reaktionsverhalten zeigen. Verbindungen des dreiwertigen Phosphors

sind isolobal zu Zinn(II)-Verbindungen, das heißt, ihre Grenzorbitale sind sehr ähnlich. Die Bildung der Phosphorane kann formal, wie die der Stannole **4** - **9**, als Redox-Prozeß interpretiert werden: Die Phosphor-Spezies erfährt eine Oxidation ($P^{3+} \rightarrow P^{5+}$), das Heterodien-Skelett eine Reduktion. Die Oxidationsstufe des Phosphors (P^{5+}) in den Phosphoranen ist durch die chemischen Verschiebungswerte zweifelsfrei bewiesen [30]. Deshalb entspricht auch das Hydrolyseverhalten der 2,2-Dihydro-1,4,2-oxazaphospholene [31] exakt dem der Stannole. In hohen Ausbeuten fallen die N-[2,2,2-Trifluor-1-trifluormethyl(ethyl)]-amide an.



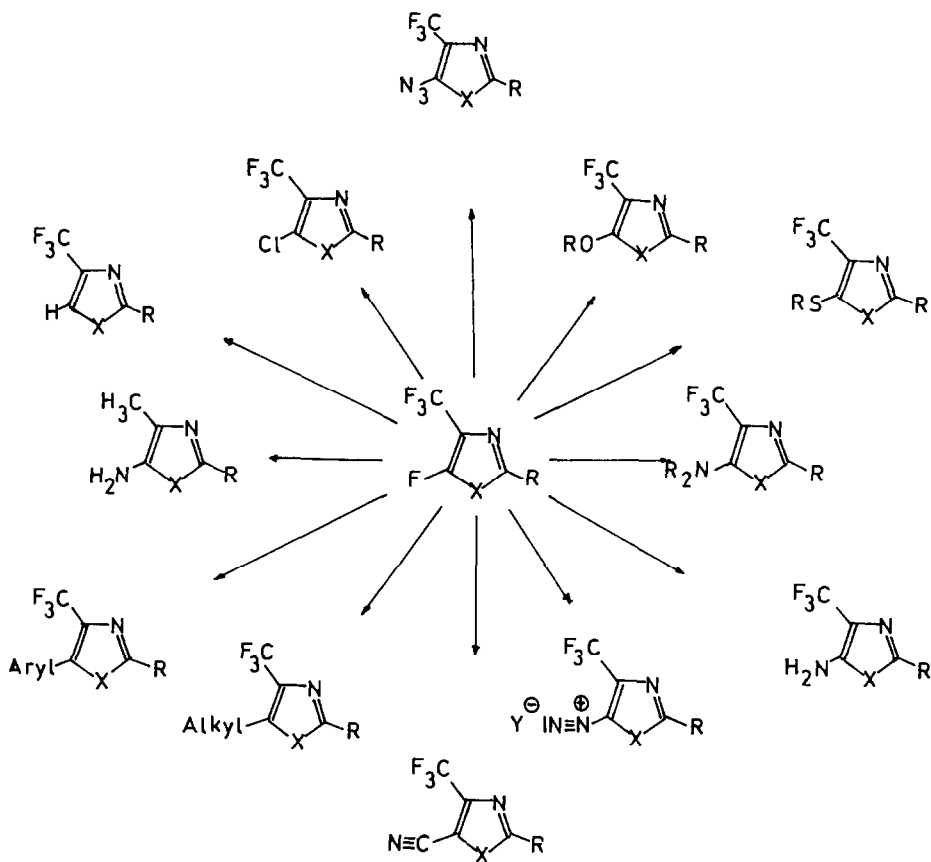
Das Thermolyseverhalten der Phosphor-Heterocyclen läuft dem der Zinn-Heterocyclen, wegen der höheren Oxophilie des Phosphors, nicht völlig parallel. Eine [3+2]-Cycloreversion unter Bildung der trifluormethyl-substituierten Nitril-ylide ist Hauptreaktionsweg; d.h. bei thermischer Belastung wird die im Vergleich zur P-O-Bindung weniger stabile P-C-Bindung bevorzugt gebrochen. Als Nebenreaktion kann jedoch, in den meisten Fällen, auch die Bildung der Oxazoline **12'** und der Oxazole **14** nachgewiesen werden [32], deren Entstehung einen P-O-Bindungsbruch voraussetzt. Bei entsprechender Reaktionsführung und Substituentenwahl kann der Anteil an **12'** und **14** sogar bis 30% gesteigert werden [33].

Wegen der, im Vergleich zum Phosphor, weniger stark ausgeprägten Oxophilie des Zinns unterbleibt bei der thermischen Belastung der Stannole die Bildung der trifluormethyl-substituierten Nitril-ylide völlig. Es wird ausschließlich der Reaktionsweg über **11** → **12** nach **14** eingeschlagen.

Die direkte Umwandlung der bis(trifluormethyl)-substituierten Heterodiene **1** - **3** in 1,3-Azole **14**-**16** kann auch im Rahmen einer heterogenen Reaktion mit Metallen (Ga, In, Tl, Sn, Pb, Zn, Cd) bewerkstelligt werden [34]. Die Ausbeuteoptima werden hierbei durch Erhitzen mit Zinn-Staub erzielt. Allerdings wurden die Ausbeuten der Zinn(II)-chlorid-Reaktion bisher nicht erreicht. Die meisten der metallinduzierten Reaktionen verlaufen trotz drastischer Bedingungen (mehrtägiges Erhitzen in Mesitylen, $\geq 140^\circ\text{C}$) unvollständig. Für die letztgenannten Reaktionen gehen wir von einem anderen mechanistischen Verlauf aus. Der augen-

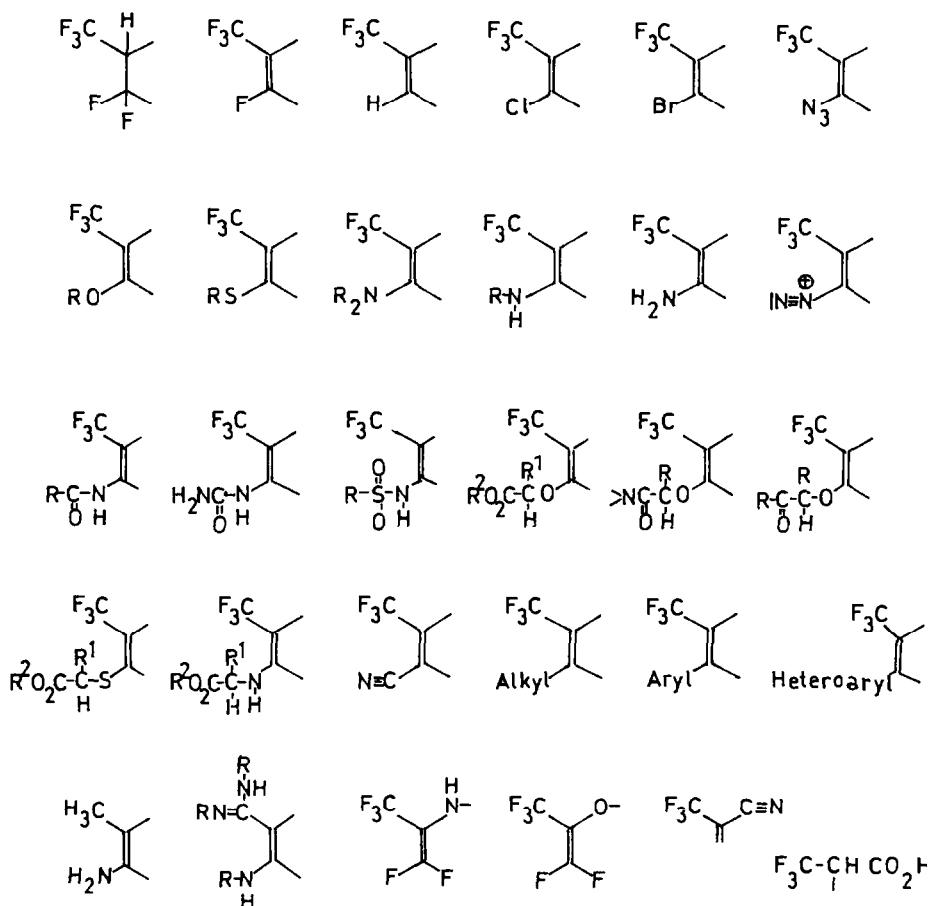
blickliche Stand der Untersuchungen spricht eher für einen Eielektronentransfer-Mechanismus [35] vom Metall zum Heterodien als für eine direkte Metall-Insertion in die C-F-Bindung Reduktive Dehalogenierungen mit niedervalenten Metallhalogeniden haben in der Synthesechemie für Chlor- und Bromketone und ihre Derivate bereits beträchtliche Bedeutung erlangt [36] In der Fluorchemie wurde diese Methodik bisher kaum genutzt

Einschränkend ist anzumerken daß es auch 4,4-bis(trifluormethyl)-substituierte Heterodiene gibt die mit Zinn(II)-chlorid nicht nach dem vorgestellten Reaktionsschema reagieren Im Falle des 1-tert Butyl-2-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-1,3-diazabutadiens das wahrscheinlich transoid vorliegt führt die Behandlung mit Zinn(II)-chlorid zu einem vollständigen unkontrollierbaren Verlust allen



Fluors aus dem Heterodien Fur das 1-(2,6-Dimethylphenyl)-2-pentafluorphenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-1,3-diazabutadien wird unter den Reaktionsbedingungen gleichfalls keine Cyclisierung zum 1,3-Azol beobachtet

Das an C-5 gebundene Fluoratom in den 1,3-Azolen **14-16** kann aufgrund seiner Nachbarstellung zu einer Trifluormethylgruppe leicht durch eine Vielzahl von Nucleophilen ersetzt werden [37]. Die vorgestellte Synthesesequenz deren entscheidender Schritt die [4+1]- Cycloaddition einer Zinn(II)-Spezies an ein trifluormethyl-substituiertes Heterodien ist macht somit Hexafluoraceton und die von ihm abgeleiteten Derivate zu überraschend vielseitigen Reagentien für den Aufbau partiell fluorierter organischer Moleküle. Aufgrund des uns inzwischen vorliegenden umfangreichen experimentellen Materials [37-40] können Hexafluoraceton und seine Derivate $(CF_3)_2C=N-C(R^1)=X$ als Synthesebaustein für Partialstrukturen des Typs



eingesetzt werden Die von uns in die Fluorchemie eingeführte SnCl_2 -Reaktion [41] ist nicht nur auf Heterodiene des Typs 1 - 3 und auf Hexafluoraceton selbst [42], sondern auch auf viele partiell und perfluorierte Ketone Aldehyde Ketosäuren und ihre Derivate anwendbar [43] Sie erweitert das Synthesepotential von fluorierten Ketonen Aldehyden und Ketosäuren beträchtlich

Über weitere Einsatzmöglichkeiten dieses neuen Synthesekonzepts zum Aufbau partiell fluorierter organischer Moleküle berichten wir an anderer Stelle

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte (nicht korrigiert) wurden mit einem Gerät nach Tottoli (Fa Büchi) bestimmt Die IR-Spektren wurden mit den Perkin-Elmer-Geräten 157G bzw 257 die ^1H -NMR-Spektren mit den Geräten JEOL JMN-PMX 60 (60 MHz) BRUKER WP 200 (200 MHz) und BRUKER AM 360 (360 MHz) aufgenommen (Tetramethylsilan als interner Standard) Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit den Geräten JEOL FX 90 Q (22 5 MHz) und BRUKER AM 360 (90 6 MHz) (Tetramethylsilan als interner Standard) und die ^{19}F -NMR-Spektren mit den Geräten JEOL C 60 HL (56 5 MHz) JEOL FX 90 Q (84 3 MHz) und BRUKER AM 360 (338 8 MHz) (Trifluoressigsäure als externer Standard tieffeldverschobene Signale erhalten ein positives Vorzeichen) gemessen Die Massenspektren wurden mit einem Varian-Gerat MAT CH5 (Ionisierungsenergie 70 eV) aufgenommen

2,2-Dichlor-2,3-dihydro-3,3-bis(trifluormethyl)-1,4,2-oxazastannole 4*

Allgemeine Arbeitsvorschrift Zu einer Lösung von 190 g (10 mmol) wasserfreiem Zinn(II)-chlorid in 50 ml wasserfreiem Aceton wird eine Lösung von 10 mmol 1 in 50 ml wasserfreiem Aceton getropft Es wird solange bei Raumtemperatur gerührt bis die ^{19}F -NMR-Analyse vollständigen Umsatz anzeigt

2,2-Dichlor-2,3-dihydro-5-phenyl-3,3-bis(trifluormethyl)-1,4,2-oxazastannol 4a*

Für die Vermessung der Spektren wurde ein 1 mmol-Ansatz in 5 ml D_6 -Aceton durchgeführt ^1H -NMR (D_6 -Aceton) δ = 7 81 - 8 32 ppm (m 5 Aromaten-H) - ^{13}C -NMR (D_6 -Aceton) δ = 63 7 (sept J = 33 Hz C-3) 123 7 (q J = 286 Hz CF_3) 130 1-136 6 (Aromaten-C) 174 8 ppm (C-5) - ^{19}F -NMR (D_6 -Aceton) δ = 15 1 ppm (CF_3 Signal flankiert von Sn-Satelliten $^3J_{\text{F-Sn}}$ = 52 Hz)

2,2-Dichlor-5-(4-chlorphenyl)-2,3-dihydro-3,3-bis(trifluormethyl)-1,4,2-oxazastannol 4b*

Für die Vermessung der Spektren wurde ein 1 mmol-Ansatz in 5 ml D_6 -Aceton durchgeführt ^1H -NMR (D_6 -Aceton) δ = 7 66 (m 2 Aromaten-H) 8 18 ppm (m 2 Aromaten-H) - ^{13}C -NMR (D_6 -Aceton) δ = 64 0 (sept J = 34 Hz C-3) 121 9 (q J = 286 Hz, CF_3), 130 3, 131 4 131 7 142 4 (Aromaten-C) 173 7 ppm (C-5) - ^{19}F -NMR (D_6 -Aceton) δ = 15 0 ppm (CF_3 Signal flankiert von Sn-Satelliten $^3J_{\text{F-Sn}}$ = 50 Hz)

*Diese Verbindungen sind noch nicht isoliert

2,2-Dichlor-2,3-dihydro-3,3-bis(trifluormethyl)-1H-1,4,2-diazastannole 8

Allgemeine Arbeitsvorschrift Zu einer Lösung von 190 g (10 mmol) wasserfreiem Zinn(II)-chlorid in 50 ml wasserfreiem Aceton wird eine Lösung von 10 mmol **3** in 50 ml wasserfreiem Aceton getropft Es wird solange bei Raumtemperatur gerührt bis die ^{19}F -NMR-Analyse vollständigen Umsatz anzeigt

2,2-Dichlor-2,3-dihydro-1-(2,6-dimethylphenyl)-5-phenyl-3,3-bis(trifluormethyl)-1H-1,4,2-diazastannol 8a

Für die Vermessung der Spektren wurde ein 1 mmol-Ansatz in 5 ml D_6 -Aceton durchgeführt ^1H -NMR (D_6 -Aceton) $\delta = 2.20$ (s $2 \times \text{CH}_3$) 6.90 - 8.10 ppm (m 8 Aromaten-H) - ^{13}C -NMR (D_6 -Aceton) $\delta = 20.1$ (CH_3) 62.0 (sept $J = 34$ Hz C-3) 128.2 128.4 128.9 129.2 129.4 130.3 133.0 135.3 (Aromaten-C) 167.3 ppm (C-5) - ^{19}F -NMR (D_6 -Aceton) $\delta = 15.2$ ppm (CF_3 , Signal flankiert von Sn-Satelliten $^3J_{\text{F-Sn}} = 44$ Hz)

2,2-Dichlor-2,3-dihydro-1-(2,6-dimethylphenyl)-5-(2-thienyl)-3,3-bis(trifluormethyl)-1H-1,4,2-diazastannol 8b

Für die Vermessung der Spektren wurde ein 1 mmol-Ansatz in 5 ml D_6 -Aceton durchgeführt ^1H -NMR (D_6 -Aceton) $\delta = 2.22$ (s $2 \times \text{CH}_3$) 7.12 (m 4 Aromaten-H) 7.88 ppm (m 2 Aromaten-H) - ^{13}C -NMR (D_6 -Aceton) $\delta = 19.6$ (CH_3) 62.5 (sept $J = 33$ Hz C-3) 124.2 (q $J = 285$ Hz CF_3) 127-137 (Aromaten-C) 160.2 ppm (C-5) - ^{19}F -NMR (D_6 -Aceton) $\delta = 15.5$ ppm (CF_3 , Signal flankiert von Sn-Satelliten $^3J_{\text{F-Sn}} = 44$ Hz)

2,2-Dichlor-2,3-dihydro-5-phenyl-3,3-bis(trifluormethyl)-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-1H-1,4,2-diazastannol 8c

Für die Vermessung der Spektren wurde ein 5 mmol-Ansatz in 5 ml D_6 -Aceton durchgeführt ^1H -NMR (D_6 -Aceton) $\delta = 2.12$ (s CH_3) 2.22 (s $2 \times \text{CH}_3$) 6.77 (s 2 Aromaten-H) 7.31 - 7.50 ppm (m 5 Aromaten-H) - ^{13}C -NMR (D_6 -Aceton) $\delta = 19.6$ (o- CH_3) 20.7 (p- CH_3) 62.2 (sept $J = 34$ Hz C-3) 124.3 (q $J = 283.5$ Hz CF_3) 128.4 128.6 129.1 129.2 130.2 130.4 133.1 135.0 (Aromaten-C) 167.5 ppm (C-5) - ^{19}F -NMR (D_6 -Aceton) $\delta = 15.1$ ppm (CF_3 , Signal flankiert von Sn-Satelliten $^3J_{\text{F-Sn}} = 40.0$ Hz)

Reaktion von 3 mit Stannocen

Stannocen wurde nach der Vorschrift von E O Fischer [43] dargestellt und nach einmaliger Vakuumsublimation eingesetzt Zu einer Lösung von 15 g Stannocen (6 mmol) in 10 ml abs Aceton werden unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur 2.32 g **3** (6 mmol) gelöst in 10 ml abs Aceton getropft Die Reaktion wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt Nach 20 h bei Raumtemperatur zeichnet sich die Bildung des Diazastannols (^{19}F -NMR-Signal mit Zinn-Satelliten bei 15 ppm) ab Gleichzeitig entsteht jedoch aus dem Stannocenaddukt **9** das Imidazol **16**

N-[2,2-Difluor-1-(trifluormethyl)vinyl]-benzamid 11'

Allgemeine Arbeitsvorschrift Eine Lösung von 5 mmol **1** in 20 ml wasserfreiem Hexan wird nach Zugabe einer Lösung von 0,95 g (5 mmol) Zinn(II)-chlorid in 2 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran unter intensivem Rühren mehrere Stunden auf 80 °C erhitzt. Der Fortgang der Reaktion wird ¹⁹F-NMR-spektroskopisch kontrolliert. Nach dem Entfernen der unlöslichen Anteile wird das Filtrat zur Trockene eingedampft und der Rückstand saulenchromatographisch gereinigt (Eluent Chloroform).

N-[2,2-Difluor-1-(trifluormethyl)vinyl]-benzamid 11'a

Ausb. 0,86 g (68%) - Schmp. 71 °C - IR (CCl₄) ν = 3300, 1763, 1675 cm⁻¹
 - ¹H-NMR (CDCl₃) δ = 7,20 - 7,50 (m, 3 Aromaten-H), 7,67 - 7,87 (m, 2 Aromaten-H), 8,43 ppm (s, br, NH) - ¹³C-NMR (CDCl₃) δ = 88,1 (ddq, J = 31 Hz, J = 24 Hz, J = 40 Hz, F₂C=C), 120,5 (ddq, J = 10 Hz, J = 7 Hz, J = 273 Hz, CF₃), 127,5, 128,8, 132,2, 138,7 (Aromaten-C), 157,8 (ddq, J = 306 Hz, J = 298 Hz, J = 3 Hz, F₂C=C), 166,8 ppm (C=O) - ¹⁹F-NMR (CDCl₃) δ = -2,7 (mq, J = 21 Hz, 1 F), 0,9 (mq, J = 9 Hz, 1 F), 13,5 ppm (dd, J = 21 Hz, J = 9 Hz, CF₃)

C ₁₀ H ₆ F ₅ NO	(251,15)	ber	C 47,82	H 2,41	N 5,60
		gef	C 47,28	H 2,66	N 5,80

N-[2,2-Difluor-1-(trifluormethyl)vinyl]-4-chlorbenzamid 11 b

Ausb. 1,10 g (74%) - Schmp. 94 °C - IR (KBr) ν = 3265, 1760, 1667 cm⁻¹
 - ¹H-NMR (CDCl₃) δ = 7,30 (s, br, NH), 7,33 - 7,50 (m, 2 Aromaten-H), 7,50 - 7,67 ppm (m, 2 Aromaten-H) - ¹³C-NMR (CDCl₃) δ = 88,1 (ddq, J = 31 Hz, J = 24 Hz, J = 40 Hz, F₂C=C), 120,6 (ddq, J = 10 Hz, J = 7 Hz, J = 272 Hz, CF₃), 128,9, 129,1, 130,6, 139,4 (Aromaten-C), 157,9 ppm (ddq, J = 306 Hz, J = 298 Hz, J = 3 Hz, F₂C=C), 166,5 ppm (C=O) - ¹⁹F-NMR (CDCl₃) δ = -1,0 (mq, J = 21 Hz, 1 F), 2,9 (mq, J = 9 Hz, 1 F), 13,5 ppm (dd, J = 21 Hz, J = 9 Hz, CF₃)

C ₁₀ H ₅ ClF ₅ NO	(285,60)	ber	C 42,06	H 1,76	N 4,90
		gef	C 41,99	H 1,69	N 4,84

N-[2,2-Difluor-1-(trifluormethyl)vinyl]-4-methoxybenzamid 11 c

Ausb. 1,05 g (75%) - Schmp. 100 °C - IR (KBr) ν = 3290, 1760, 1665 cm⁻¹
 - ¹H-NMR (CDCl₃) δ = 3,82 (m, OCH₃), 6,77 - 7,03 (m, 2 Aromaten-H), 7,72 - 7,92 (2 Aromaten-H), 8,00 ppm (s, breit, NH) - ¹³C-NMR (CDCl₃) δ = 55,5 (OCH₃), 88,7 (ddq, J = 15 Hz, J = 15 Hz, J = 30 Hz, F₂C=C), 122,5 (ddq, J = 3 Hz, J = 8 Hz, J = 288 Hz, CF₃), 114,0, 124,5, 129,9, 163,3 (Aromaten-C), 158,0 (ddq, J = 298 Hz, J = 298 Hz, J = 3 Hz, F₂C=C), 167,2 ppm (C=O) - ¹⁹F-NMR (CDCl₃) δ = -2,4 (mq, J = 21 Hz, 1 F), 1,4 (mq, J = 9 Hz, 1 F), 13,8 ppm (dd, J = 21 Hz, J = 9 Hz, CF₃)

C ₁₁ H ₈ F ₅ NO ₂	(281,18)	ber	C 46,99	H 2,87	N 4,98
		gef	C 47,21	H 2,95	N 4,92

N-(2,2-Difluor-1-(trifluormethyl)vinyl)-2-thienylamid 11'd

Ausb 0 84 g (65%) - Schmp 113 °C - IR (KBr) ν = 3280 1710 1650 cm^{-1}
 - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 7 03 (dd J = 3 6 Hz J = 5 Hz 1 Heteroaromaten-H) 7 51 (d J = 5 Hz 1 Heteroaromaten-H) 7 70 (d J = 3 6 Hz 1 Heteroaromaten-H) 7 70 ppm (NH) - $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3) δ = - 11 (mq J = 21 Hz 1F) 2 7 (mq J = 8 Hz 1 F) 13 7 ppm (dd J = 21 Hz J = 8 Hz CF_3)

$\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_5\text{NOS}$	(257 18)	ber	C 37 36	H 1 57	N 5 45
		gef	C 37 19	H 1 57	N 5 46

5,5-Difluor-4-(trifluormethyl)-2-oxazoline 12

Allgemeine Arbeitsvorschrift Eine Losung von 5 mmol 11' in 20 ml wasserfreiem Toluol wird 30 - 90 min auf 100 °C (Badtemperatur) erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird $^{19}\text{F-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Beim Erreichen der optimalen Ausbeute an 12 wird die Reaktion abgebrochen. Das Lösungsmittel wird 1 Vak entfernt und das Rohprodukt saulenchromatographisch gereinigt (Eluent Hexan / Chloroform 2 1).

5,5-Difluor-2-phenyl-4-(trifluormethyl)-2-oxazolin 12 a

Ausb 1 16 g (92%) - Schmp 21 °C - IR (CCl_4) ν = 1665 1588 cm^{-1}
 - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 4 85 (ddq J = 14 Hz J = 12 Hz J = 7 Hz C(4)-H) 7 45 - 7 69 (m 3 Aromaten-H), 7 99 - 8 04 ppm (m 2 Aromaten-H) - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) 71 8 (ddq, J = 34 Hz J = 22 Hz J = 33 Hz C-4) 121 8 (dq J = 10 Hz J = 280 Hz CF_3) 124 4 128 7 128 8 133 7 (Aromaten-C) 129 3 (ddq J = 277 Hz J = 267 Hz J = 1 Hz C-5) 164 4 ppm (dd J = 6 Hz J = 4 Hz C-2) - $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3) δ = - 4 9 (ddq J = 156 Hz J = 12 Hz J = 12 Hz 1 F) 6 5 (ddd J = 12 Hz J = 7 Hz J = 3 Hz CF_3) 12 4 ppm (ddq J = 156 Hz J = 14 Hz J = 3 Hz 1 F) -

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}_5\text{NO}$	(251 15)	ber	C 47 82	H 2 41	N 5 58
		gef	C 48 13	H 2 52	N 5 63

2-(4-Chlorphenyl)-5,5-difluor-4-(trifluormethyl)-2-oxazolin 12 b

Ausb 0 83 g (58%) - Schmp 27 °C - IR (Film) ν = 1656 1597 1490 cm^{-1}
 - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 4 85 (ddq J = 14 Hz J = 12 Hz J = 7 Hz C(4)-H) 7 48 (m 2 Aromaten-H) 7 95 ppm (m 2 Aromaten-H) - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ = 72 0 (ddq J = 34 Hz J = 22 Hz J = 33 Hz C-4) 121 7 (dq J = 10 Hz J = 280 Hz CF_3) 122 9 129 3 130 1 140 4 (Aromaten-C) 129 3 (ddq J = 277 Hz J = 267 Hz J = 1 Hz C-5) 163 6 ppm (dd J = 6 Hz J = 4 Hz, C-2) - $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3) δ = - 4 8 (ddq J = 153 Hz J = 12 Hz J = 12 Hz 1 F) 6 8 (ddd J = 12 Hz J = 7 Hz J = 3 Hz CF_3) 12 8 ppm (ddq J = 153 Hz J = 14 Hz J = 3 Hz 1 F)

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{ClF}_5\text{NO}$	(285 60)	ber	C 42 06	H 1 76	N 4 90
		gef	C 42 12	H 1 83	N 4 72

5-Fluor-4-trifluormethyl-oxazole 14 aus 5,5-Difluor-4-(trifluormethyl)-2-oxazolinen 12

Allgemeine Arbeitsvorschrift 10 mmol 12 werden in 25 ml wasserfreiem Toluol solange unter Rühren auf 100 - 120 °C (Badtemperatur) erhitzt bis die ^{19}F -

NMR-Analyse vollständigen Umsatz anzeigt. Das nach Abdestillieren des Lösungsmittels anfallende Rohprodukt wird aus Hexan oder Chloroform umkristallisiert.

5-Fluor-2-phenyl-4-trifluormethyl-oxazol 14a

Ausb.: 2.31 g (92%). - Schmp.: 41 °C. - IR (CCl₄): ν = 1683, 1607 cm⁻¹.
 - ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.20 - 8.10 ppm (5 Aromaten-H). - ¹³C-NMR (CDCl₃):
 = 105.6 (dq, J = 7 Hz, J = 42 Hz; C-4), 119.6 (dq, J = 5 Hz, J = 267 Hz; CF₃),
 123.7, 127.3, 129.3, 137.9 (Aromaten-C), 151.6 (d, J = 6 Hz; C-2), 154.7 ppm (dd,
 J = 296 Hz, J = 3 Hz; C-5). - ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = - 41.9 (q, J = 12 Hz; C(5)-F),
 15.5 ppm (d, J = 12 Hz; CF₃).

C ₁₀ H ₅ F ₄ NO	(231.15)	ber.	C 51.96	H 2.18	N 6.06
		gef.	C 51.92	H 2.24	N 5.98

2-(4-Chlorphenyl)-5-fluor-4-trifluormethyl-oxazol 14b

Ausb.: 2.51 g (94%). - Schmp.: 53 °C. - IR (CCl₄): ν = 1690, 1612 cm⁻¹.
 - ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.30 - 7.60 (m; 2 Aromaten-H), 7.80 - 8.10 ppm (m; 2 Aro-
 maten-H). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 105.6 (dq, J = 7 Hz, J = 42 Hz; C-4), 119.6
 (dq, J = 5 Hz, J = 267 Hz; CF₃), 123.7, 127.3, 129.3, 137.9 (Aromaten-C), 151.6 (d,
 J = 6 Hz; C-2), 154.7 ppm (dq, J = 296 Hz, J = 3 Hz; C-5). - ¹⁹F-NMR (CDCl₃):
 δ = - 41.2 (q, J = 12 Hz; C(5)-F), 15.2 ppm (d, J = 12 Hz; CF₃).

C ₁₀ H ₄ ClF ₄ NO	(265.59)	ber.	C 45.22	H 1.52	N 5.27
		gef.	C 45.36	H 1.48	N 5.10

5-Fluor-4-trifluormethyl-oxazole 14 aus N-[2,2-Difluor-1-(trifluormethyl)vinyl]-benzamidin 11'

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 5 mmol 11' werden in 15 ml wasserfreiem Toluol solange unter Rühren auf 100 - 120 °C (Badtemperatur) erhitzt, bis die ¹⁹F-NMR-Analyse vollständigen Umsatz anzeigt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wird das anfallende Rohprodukt aus Hexan oder Chloroform umkristallisiert.

5-Fluor-2-(4-methoxyphenyl)-4-trifluormethyl-oxazol 14c

Ausb.: 2.04 g (78%). - Schmp.: 60 °C. - IR (CCl₄): ν = 1695, 1621 cm⁻¹.
 - ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.80 (s, OCH₃), 6.72 - 6.93 (m; 2 Aromaten-H), 7.60 -
 7.80 ppm (m; 2 Aromaten-H). - ¹⁹F-NMR (CCl₄): δ = - 44.2 (q, J = 12 Hz; C(5)-F),
 15.1 ppm (d, J = 12 Hz; CF₃).

C ₁₁ H ₇ F ₄ NO ₂	(261.18)	ber.	C 50.59	H 2.70	N 5.36
		gef.	C 50.57	H 2.82	N 5.48

5-Fluor-2-(2-thienyl)-4-trifluormethyl-oxazol 14d

Ausb.: 2.09 g (88%). - Schmp.: 37 °C. - IR (CCl₄): ν = 1687, 1603 cm⁻¹.
 - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.07 (dd, J = 5 Hz, J = 3 Hz; 1 Heteroaromaten-H),
 7.47 (d, J = 5 Hz; 1 Heteroaromaten-H), 7.60 ppm (d, J = 3 Hz; 1 Heteroaromaten-

H) - ^{13}C -NMR (CDCl_3) δ = 105.5 (dq, $J = 6$ Hz, $J = 42$ Hz, C-4) 127.5 128.2 129.3 130.0 (Thiophen-C) 118.8 (dq, $J = 5$ Hz, $J = 267$ Hz, CF_3) 149.2 (d, $J = 7$ Hz, C-2), 154.2 ppm (dq, $J = 296$ Hz, $J = 4$ Hz, C-5) - ^{19}F -NMR (CDCl_3) δ = - 42.3 (q, $J = 10.5$ Hz, C(5)-F) 15.4 ppm (d, $J = 10.5$ Hz, CF_3)
 $\text{C}_8\text{H}_3\text{F}_4\text{NOS}$ (237.17) ber C 40.51 H 12.8 N 5.90
 gef C 40.51 H 13.7 N 5.80

5-Fluor-4-trifluormethyl-oxazole 14 aus 4,4-Bis(trifluormethyl)-1-oxa-3-azabutadienen 1

Allgemeine Arbeitsvorschrift Eine Lösung von 10 mmol 1 [10a] in 40 ml wasserfreiem Xylol wird nach Zugabe einer Lösung von 1.90 g Zinn(II)-chlorid (10 mmol) in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran 12 - 24 h unter intensivem Rühren auf 100 - 120 °C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch kontrolliert. Nach Abtrennen der unlöslichen Anteile wird i. Vak. zur Trockene eingedampft und der Rückstand saulenchromatographisch gereinigt (Eluent: Chloroform bzw. Hexan). Die Umkristallisation erfolgt aus Hexan oder Chloroform.

5-Fluor-4-trifluormethyl-2-phenyloxazol 14a

Ausb. 1.58 g (68%) - Schmp. 41 °C - Spektrale Daten siehe voranstehend

2-(4-Chlorphenyl)-5-fluor-4-trifluormethyl-oxazol 14b

Ausb. 1.94 g (73%) - Schmp. 53 °C - Spektrale Daten siehe voranstehend

5-Fluor-2-(4-methoxyphenyl)-4-trifluormethyl-oxazol 14c

Ausb. 1.85 g (71%) - Schmp. 60 °C - Spektrale Daten siehe voranstehend

5-Fluor-2-(2-thienyl)-4-trifluormethyl-oxazol 14d

Ausb. 1.75 g (74%) - Schmp. 37 °C - Spektrale Daten siehe voranstehend

5-Fluor-4-trifluormethyl-thiazole 15 aus 4,4-Bis(trifluormethyl)-thia-3-azabutadienen 2

Allgemeine Arbeitsvorschrift Eine Lösung von 10 mmol 2 [10b] in 40 ml wasserfreiem Xylol wird nach Zugabe einer Lösung von 1.90 g wasserfreiem Zinn(II)-chlorid (10 mmol) in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran 24 - 48 h unter Rückfluß erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach Abtrennen der unlöslichen Anteile wird i. Vak. zur Trockene eingedampft und der verbleibende Rückstand saulenchromatographisch gereinigt (Eluent: Hexan). Die Umkristallisation erfolgt aus Hexan.

5-Fluor-2-(2-furyl)-4-trifluormethyl-thiazol 15a

Ausb. 1.40 g (59%) - Schmp. 20 °C - IR (CHCl_3) ν = 1582, 1500 cm^{-1} - ^1H -NMR (CDCl_3) 6.53 (dd, $J = 4$ Hz, $J = 2$ Hz, 1 Heteroaromaten-H) 7.03 (d, $J = 4$ Hz, 1 Heteroaromaten-H) 7.52 ppm (d, $J = 2$ Hz, 1 Heteroaromaten-H) - ^{13}C -NMR (CDCl_3) δ = 110.5 112.7 144.5 148.1 (Furan-C) 115.5 (dq, $J = 4$ Hz)

J = 271 Hz CF_3) 125.5 (dq J = 4 Hz J = 38 Hz C-4) 147.3 (d J = 10 Hz C-2) 161.5 (dq J = 313 Hz J = 2 Hz C-5) - ^{19}F -NMR (CDCl_3) δ = -60.8 (q J = 15 Hz C(5)-F) 16.0 ppm (d J = 15 Hz CF_3)

$\text{C}_8\text{H}_3\text{F}_4\text{NOS}$ (237.17)	ber	C 40.51	H 1.28	N 5.90
	gef	C 40.50	H 1.50	N 5.80

5-Fluor-2-(2-thienyl)-4-trifluormethyl-thiazol 15b

Ausb 124 g (49%) - Schmp 74 - 75 °C - IR (KBr) ν = 1585, 1384 cm^{-1} - ^1H -NMR (CDCl_3) δ = 6.93 - 7.16 (m 1 Thienyl-HD) 7.32 - 7.54 ppm (m 2 Thienyl-HD) - ^{13}C -NMR (CDCl_3) δ = 119.9 (dq, J = 4 Hz J = 271 Hz CF_3) 125.3 (dq J = 5 Hz J = 39 Hz C-4), 127.3, 127.9, 129.2, 135.8 (Thienyl-C) 151.5 (d J = 9 Hz C-2) 160.6 ppm (dq J = 313 Hz J = 3 Hz C-2) - ^{19}F -NMR (CDCl_3) δ = -60.6 (q J = 15 Hz C(5)-F) 16.1 (q J = 15 Hz CF_3)

$\text{C}_8\text{H}_3\text{F}_4\text{NS}_2$ (253.23)	ber	C 37.94	H 1.19	N 5.53
	gef	C 37.92	H 1.32	N 5.85

1-Aryl-5-fluor-4-trifluormethyl-imidazole 16 aus 4,4-Bis(trifluormethyl)-1,3-diazabutadienen 3

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Eine Lösung von 10 mmol **3** in 40 ml wasserfreiem Xylol wird nach Zugabe einer Lösung von 190 g wasserfreiem Zinn(II)-chlorid (10 mmol) in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran 4 - 12 h unter Rückfluß erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach Abtrennen der unlöslichen Anteile wird i. Vak. zur Trockene eingedampft und der verbleibende Rückstand saulenchromatographisch gereinigt (Eluent Hexan/Chloroform 2:1). Die Umkristallisation erfolgt aus Hexan.

1-(2,6-Dimethylphenyl)-5-fluor-2-(2-thienyl)-4-(trifluormethyl)-imidazol 16a

Ausb 170 g (50%) - Schmp 114 °C - IR (KBr) ν = 1649, 1572, 1484 cm^{-1} - ^1H -NMR (CDCl_3) δ = 2.06 (s 2x CH_3) 6.78 (dd J = 4 Hz J = 1 Hz 1 Heteroaromaten-HD) 6.85 (dd, J = 5 Hz J = 4 Hz 1 Heteroaromaten-HD) 7.21 (dd J = 5 Hz J = 1 Hz 1 Heteroaromaten-HD) 7.25 (d J = 7.5 Hz 2 Aromaten-HD) 7.41 ppm (t J = 7.5 Hz, 1 Aromaten-HD) - ^{13}C -NMR (CDCl_3) δ = 17.5 (CH_3) 109.0 (dq J = 2 Hz J = 41 Hz C-4) 121.4 (dq J = 5 Hz J = 267 Hz CF_3) 125.8, 127.3, 127.4, 130.6 (Thienyl-C) 129.2, 130.9, 131.0, 136.8 (Aromaten-C), 135.4 (d J = 6 Hz C-2) 144.4 ppm (dq, J = 282 Hz J = 3 Hz C-5) - ^{19}F -NMR (CDCl_3) δ = -61.1 (q J = 11 Hz C(5)-F) 17.1 ppm (d J = 11 Hz CF_3)

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{F}_4\text{N}_2\text{S}$ (340.34)	ber	C 56.47	H 3.55	N 8.23
	gef	C 56.68	H 3.86	N 8.19

1-(2,6-Dimethylphenyl)-5-fluor-2-phenyl-4-(trifluormethyl)-imidazol 16b

Ausb 190 g (52%) - Schmp 49 °C - IR (KBr) ν = 1639 cm^{-1} - ^1H -NMR (CDCl_3) δ = 1.04 (t J = 7.5 Hz 2x CH_2CH_3) 2.32 (q J = 7.5 Hz 2x CH_2CH_3) 7.08 - 7.56 ppm (8 Aromaten-HD) - ^{13}C -NMR (CDCl_3) δ = 13.9 (CH_2CH_3) 24.1 (CH_2CH_3) 109.2 (dq J = 2 Hz J = 41 Hz C-4) 121.2 (dq J = 5 Hz J = 267 Hz

CF₃) 126.8 127.3 128.5 129.0 129.5 130.1 131.0 141.8 (Aromaten-C) 139.7 (d
 J = 5 Hz C-2) 141.8 ppm (dq J = 280 Hz J = 3 Hz C-5) - ¹⁹F-NMR (CDCl₃)
 δ = -61.5 (q J = 10 Hz C(S)-F) 17.4 ppm (d J = 10 Hz CF₃)
 C₂₀H₁₈F₄N₂ (362.37) ber C 66.29 H 5.01 N 7.73
 gef C 66.15 H 5.04 N 7.63

DANKSAGUNG

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Förderung dieser Untersuchungen. Der Firma Hoechst AG Frankfurt/Main sind wir für Chemikalien-Spenden zu Dank verpflichtet.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 WP Neumann Nachr Chem Tech Lab 30 (1982) 190 und dort zitierte Lit
- 2 J Kocher und WP Neumann J Am Chem Soc 106 (1984) 3861
- 3 E Michels und WP Neumann Tetrahedron Lett (1986) 2455
- 4 WP Neumann E Michels und J Kocher Tetrahedron Lett (1987) 3783
- 5 P Riviere A Castel J Satge und D Guyot J Organometall Chem 315 (1986) 157
- 6 R Marx WP Neumann und K Hillner Tetrahedron Lett (1984) 625
- 7 K Hillner und WP Neumann Tetrahedron Lett (1986) 5347
- 8 WP Neumann und M Schriewer Tetrahedron Lett (1980) 3273
- 9 Ch Grugel WP Neumann und M Schriewer Angew Chem 91 (1979) 577 Angew Chem Internat Edit 18 (1979) 543
- 10 a) W Steglich, K Burger M Dürr und E Burgis Chem Ber 107 (1974) 1488
 b) K Burger R Ottlinger und J Albanbauer Chem Ber 110 (1977) 2114
- 11 a) K Burger und S Penninger Synthesis(1978) 524
 b) K Burger S Penninger M Greisel und E Daltrozso J Fluorine Chem 15 (1980) 1
 c) K Burger U Waßmuth und S Penninger J Fluorine Chem 20 (1982) 813
- 12 Review A V Fokin A F Kolomiets und N N Vasilev Russ Chem Rev 53 (1984) 238 engl Übersetzung
- 13 a) K Burger W Schontag und U Waßmuth Z Naturforsch 37b (1982) 1669
 b) K Burger E Huber N Sewald und H Partscht Chem -Ztg 110 (1986) 83
- 14 K Burger U Waßmuth H Partscht A Gieren T Hübner und C -P Kaerlein Chem -Ztg 108 (1984) 205

- 15 K Burger H Partscht E Huber A Gieren T Hübner und C-P Kaerlein Chem -Ztg **108** (1984) 209
- 16 K Burger H Partscht U Waßmuth A Gieren H Betz G Weber und T Hübner Chem -Ztg **108** (1984) 213
- 17 a) K Burger und H Partscht Chem -Ztg **106** (1982) 303
b) H Partscht Dissertation Techn Universität München **1985**
- 18 E Huber Dissertation Techn Universität München **1986**
- 19 K Burger und R Ottlinger Chem -Ztg **101** (1977) 402
- 20 NP Gambaryan E M Rokhlin Yu V Zeifman L A Simonyan und I L Knunyants Dokl Akad Nauk SSSR **166** (1966) 864 [Chem Abstr **64** (1966) 15861]
- 21 K Burger J Fehn und E Moll Chem Ber **104** (1971) 1826
- 22 K Burger D Hübl und E Huber Chem -Ztg **110** (1986) 87
- 23 D Hübl Dissertation Techn Universität München **1985**
- 24 N Sewald Dissertation in Vorbereitung
- 25 a) E Huber Dissertation Techn Universität München **1986**
b) K Burger N Sewald und E Huber Publikation in Vorbereitung
- 26 J W Emsley L Phillips und V Wray Fluorine Coupling Constants Pergamon Press Oxford-NewYork-Toronto-Sydney-Paris-Frankfurt **1977** S 716 ff
- 27 K Geith Dissertation Techn Universität München **1988**
- 28 a) K Burger E Hoß und K Gaa Chem -Ztg im Druck
b) D Hübl R Ottlinger und K Burger Positionsselektive Einführung von Trifluormethylgruppen in Fünfringheterocyclen 1 Deutscher Fluortag 10 - 11 Okt **1984** Königstein / Taunus
c) K Burger K Geith und T Kahl First German-Soviet Symposium on Fluorine Chemistry 8 - 9 Okt **1986** Königstein / Taunus
d) K Burger Second German-Soviet Symposium on Fluorine Chemistry 20 - 22 Sept **1988** Novosibirsk / UdSSR
- 29 C Jutz Topics in Current Chemistry Bd 73 S 125 ff Springer, Berlin Heidelberg **1978** und dort zitierte Lit
- 30 J Albanbauer K Burger E Burgis D Marquarding L Schabl und I Ugi, Liebig's Ann Chem (**1976**) 36
- 31 K Burger J Albanbauer und F Manz Chem Ber **107** (1974) 1823
- 32 a) K Burger R. Ottlinger H Goth und J Firl Chem Ber **115** (1982) 2494
b) K Burger H Goth und E Daltrozzo Z Naturforsch **37b** (1982) 473
c) K Burger S Tremmel G Trost R Simmerl und D Hübl Z Naturforsch **38b** (1983) 769
- 33 K Burger unveröffentlichte Ergebnisse
- 34 K Geith Diplomarbeit Techn Universität München **1985**
- 35 W Kaim Nachr Chem Tech Lab **32** (1984) 436
- 36 R Noyori und Y Hayakawa Organic Reactions Vol 29 Wiley **1983**, S 163 ff und dort zitierte Lit
- 37 K Burger D Hübl und K Geith Synthesis(**1988**) 194
- 38 a) K Burger K Geith und D Hübl Synthesis(**1988**) 199
b) K Burger E Hoß und K Geith Publikation in Vorbereitung
c) K Burger K Gaa und E Hoß Publikation in Vorbereitung

- 39 a) K Burger K Geith und K Gaa Angew Chem 100 (1988) 860 Angew
Chem Internat Edit 27 (1988) 848
b) K Burger E Hoß und K Geith Publikation in Vorbereitung
c) K Burger C Schierlinger K Gaa K Geith und N Sewald Publikation in
Vorbereitung
- 40 D Hubl M Ganzer F Arndt R Rees Ger Offen DE 3 641 229 [Chem Abstr 109
(1988) 124415c]
- 41 R Ottlinger K Burger H Goth und J Firl Tetrahedron Lett
(1978) 5003
- 42 Yu V Zeifman persönliche Mitteilung
- 43 K Burger N Sewald E Hoß K Gaa und C Schierlinger
unveröffentl Ergebnisse
- 44 E O Fischer und K Grubert Z Naturforsch 11b (1956) 423