

Vom „criss-cross“-Schema abweichende Cycloadditionsreaktionen an das Azin-System [1]

Zum Cycloadditionsverhalten von Hexafluoracetazin gegenüber N,N-Dialkyl-cyanamiden [2]

Cycloaddition Reactions of Azines Violating the “criss-cross” Cycloaddition Scheme [1]

Cycloaddition Behaviour of Hexafluoroacetone Azine towards N,N-Dialkyl-cyanamides [2]

Klaus Burger*, Friedrich Hein und Joachim Firl

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching bei München

Z. Naturforsch. **37b**, 361–367 (1982); eingegangen am 11. August 1981

Herrn Professor Dr. Günter Kresze zum 60. Geburtstag gewidmet

Cycloaddition Reactions, Trifluoromethyl Substituted Heterocyclic Systems,
Long Range Coupling $^9J_{FF}$

Depending upon the molar ratio of the educts and the reaction conditions used, hexafluoroacetone azine (1) reacts with N,N-dialkyl-cyanamides (2) to give 3,4,6-triazaocta-2,4,6-trienes (6) and/or 4,4-bis(trifluoromethyl)-1,4-dihydro-1,3,5-triazines (7). Cycloaddition reactions of 6 with *tert*-butyl isocyanide and 1-diethylamino(propine) are described. IR, 1H , ^{19}F , and ^{13}C NMR data of the new compounds are discussed.

Einleitung

Azine reagieren mit CC-Mehrfachbindungssystemen bevorzugt unter [1.3]- bzw. [1.3; 2.4]-Cycloaddition („criss-cross“-Cycloaddition) [3–5]. Ein von diesem Schema abweichendes Reaktionsverhalten wurde für isolierte CC-Doppelbindungen bisher nur im Falle der Umsetzung von Hexafluoracetazin (1) mit einer Reihe von Enaminen beobachtet [6]. Bei der Reaktion von fluorfreien Azinen mit Diphenylketen und N-Sulfinylanilin [7, 8] sowie bei der Photooxidation von Acetonazin in Gegenwart von Sensibilisatoren [9] wird das „criss-cross“-Cycloadditionsschema gleichfalls durchbrochen. Wir berichten nachfolgend im Rahmen unserer Untersuchungen zum Cycloadditionsverhalten von Azinen gegenüber Heteromehrfachbindungssystemen über das Reaktionsverhalten von Cyanamiden gegenüber Hexafluoracetazin (1).

Cycloadditionen von isolierten Heteromehrfachbindungssystemen an Azine scheinen unbekannt zu sein [3, 10–12]. Durch Verstärkung des nucleophilen Charakters der Nitril-Funktion mittels Einführung einer Dialkylaminogruppe und Erhöhung der elektrophilen Eigenschaften der CN-Doppelbindung im

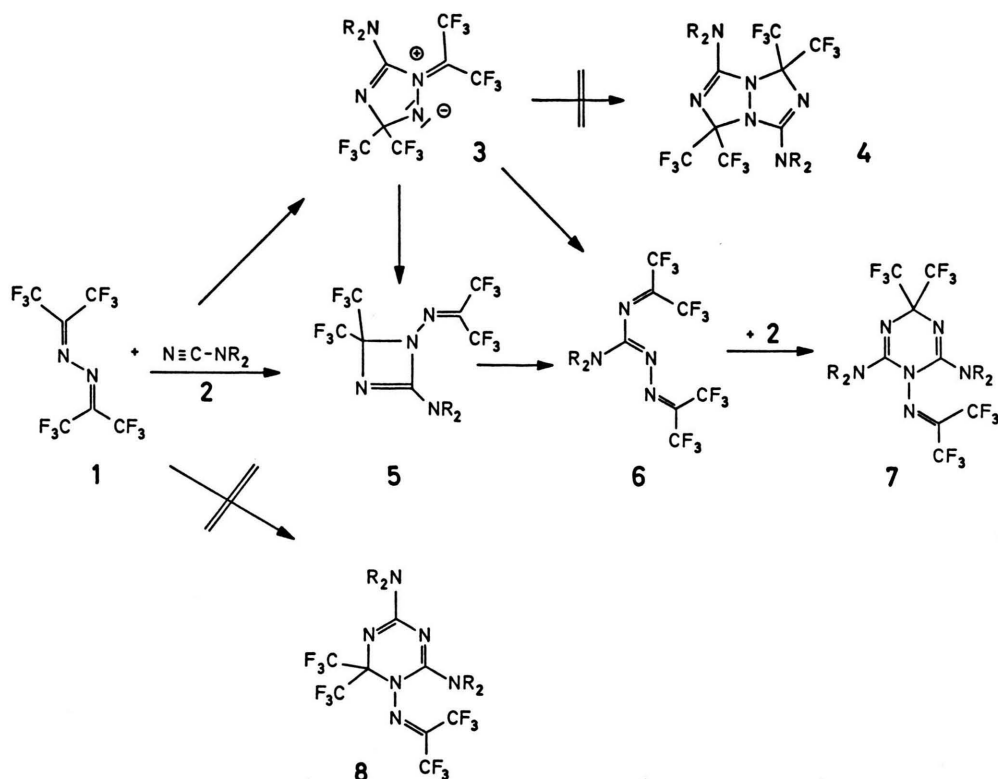
Azin durch Bestückung mit Trifluormethylgruppen versuchten wir optimale Voraussetzungen für das Gelingen der Reaktion zu schaffen.

Ergebnisse und Diskussion

Wie vermutet reagiert Hexafluoracetazin (1) [13, 14] mit N,N-disubstituierten Cyanamiden (2) glatt. Je nach Dosierung der Ausgangskomponenten und je nach Wahl der Reaktionsbedingungen entstehen dominierend [1:1]- und/oder [1:2]-Addukte. Die [1:1]-Addukte können nachträglich durch Erhitzen mit Cyanamiden (2) in die [1:2]-Addukte übergeführt werden.

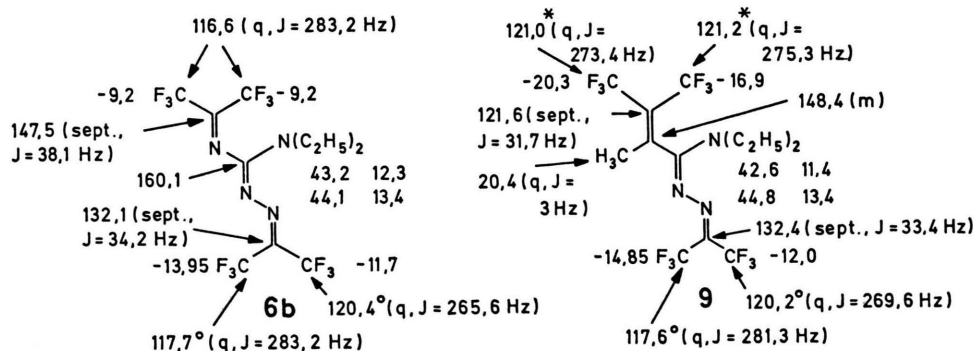
Die IR-Spektren der [1:1]-Addukte zeigen im Doppelbindungsbereich drei Absorptionen, bei 1730, 1625 und 1550 cm^{-1} . Diese Daten sind mit der Bildung eines Azomethinimins (3) nicht vereinbar. Im ^{19}F -NMR-Spektrum sind drei Resonanzabsorptionen mit einem Integrationsverhältnis 2:1:1 zu erkennen. Das sechs Fluoratome repräsentierende Singulett bei $\delta = -9$ ppm spricht für das Vorliegen einer Sequenz $(F_3C)_2C=N-C=$. Für das geminale Trifluormethylgruppen-Paar in 4.4-Bis(trifluormethyl)-1-oxa-3-azabuta-1.3-dienen und 4.4-Bis(trifluoromethyl)-1.3-diazabuta-1.3-dienen wurden gleichfalls Resonanzabsorptionen im Bereich von $\delta = -9$ bis -10 ppm registriert [15]. Die Zentren der beiden zum Quartett aufgespaltenen Signale ($^4J_{FF} =$

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Burger.
0340-5087/82/0300-0361/\$ 01.00/0



6,2 ppm) liegen mit $\delta = -12$ und -14 ppm in einem für die Hexafluoracetonylhydrazon-Funktion charakteristischen Bereich [13, 16–18]. Die offenkettige Struktur 6 enthält die beiden anhand der ^{19}F -NMR-Spektren abgeleiteten Strukturelemente. Wie im Falle des aus 1 und 1-Diethylamino(propin) gewonnenen 5-Diethylamino-1.1.1.8.8.8-hexafluor-2.7-bis(trifluormethyl)-3.4-diazahepta-2.4.6-triens 9 sind die zwei an den Stickstoff gebundenen Alkylgruppen magnetisch nicht äquivalent, dies beweist eine behinderte Rotation um die C–N-Bindung

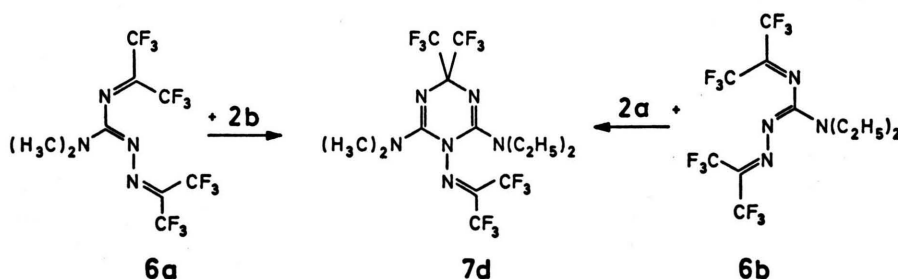
unter den Beobachtungsbedingungen [5, 19]. Die ^{13}C -NMR-Spektren bestätigen mit zwei zum Septett aufgespaltenen Signalen bei $\delta = 147$ und 132 ppm das Vorliegen zweier $(\text{F}_3\text{C})_2\text{C}=\text{N}$ -Funktionen. Das Resonanzsignal bei $\delta = 161$ ppm wird dem Kohlenstoffatom der Guanidino-Funktion zugeordnet. Ein Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten mit denen von 9 läßt schließlich an einer Struktur im Sinne von Formel 6 keinen Zweifel. Auch die gelbe Farbe der Produkte wird mit einer offenkettigen Struktur zwanglos erklärt.



* * Zuordnung unsicher.

Die ^{19}F -NMR-Spektren der [1:2]-Addukte zeigen gleichfalls drei Resonanzabsorptionen (Integrationsverhältnis 2:1:1). Allein aufgrund der Anzahl der Signale kann die Bildung eines „criss-cross“-Cycloaddukts **4** ausgeschlossen werden. Die Hochfeldlage des sechs Fluoratome repräsentierenden Signals [$\delta = 0,5$ ppm, (q, $J = 3$ Hz)] gibt eine beidseitige Flankierung der $>\text{C}(\text{CF}_3)_2$ -Funktion durch Heteroatome zu erkennen [20, 21]. Die chemischen Verschiebungswerte der beiden übrigen Trifluormethylgruppen, $\delta = -12,5$ ppm (q, $^4J_{\text{FF}} = 8$ Hz) und -15 ppm (q, $^4J_{\text{FF}} = 8$ Hz), sprechen wiederum für die Präsenz einer Hexafluoracetonhydrazone-Funk-

tion [12, 15–17]. Die Signalarmut der ^1H -NMR- und der ^{13}C -NMR-Spektren, für das aus **1** und Dimethylcyanamid **2a** synthetisierte Produkt werden jeweils nur ein Signal für die Kohlenstoffatome der vier Methylgruppen ($\delta = 38,6$ ppm) und für zwei Guanidino-Funktionen ($\delta = 153,3$ ppm) gefunden, belegt einen symmetrischen Aufbau der [1:2]-Addukte. Der Befund, daß die Reaktion von **6a** mit N,N-Diethylcyanamid **2b** und **6b** mit N,N-Dimethylcyanamid zum gleichen Cycloaddukt führen, bietet einen weiteren Hinweis auf den symmetrischen Aufbau des im [1:2]-Addukt vorliegenden Ringskeletts.



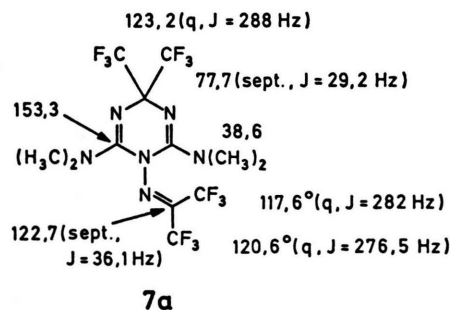
Von den *a priori* möglichen Strukturalternativen **4**, **7** und **8** steht nur **7** mit allen aufgenommenen spektroskopischen Daten im Einklang, d. h. es liegt ein 1,4-Dihydro-1,3,5-triazin-System vor. Zwischen den Fluoratomen des unmittelbar an den Ring gebundenen Trifluormethylgruppen-Paares und denen der bei tieferem Feld absorbierenden Trifluormethylgruppe der Hexafluoracetonhydrazone-Funktion wird überraschenderweise eine $^9J_{\text{FF}}$ -Kopplung von 3 Hz gefunden.

Weg A: Eine [2+2]-Cycloaddition mit nachfolgender elektrocyclischer Ringöffnung ($1 + 2 \rightarrow 5 \rightarrow 6$).

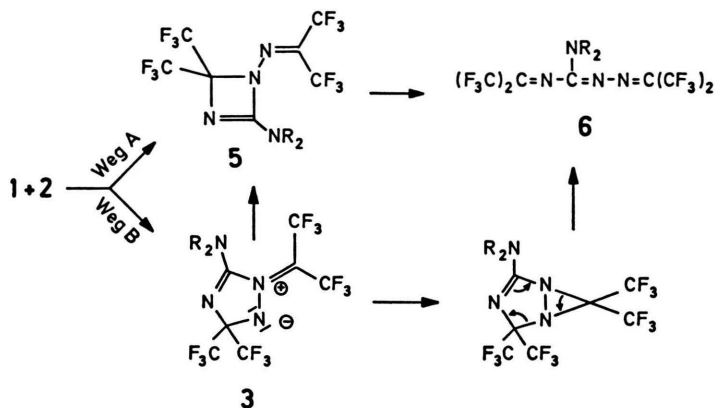
Weg B: Eine 1,3-Cycloaddition unter Bildung des Azomethinimins **3**, das entweder unter heterolytischem Bindungsbruch $\text{C}(5)-\text{N}(1)$ [**6**] ($3 \rightarrow 5 \rightarrow 6$) oder über ein 1,3,5-Triazabicyclo[3.1.0]oct-4-en [**5**] in **6** übergeht.

Für beide Wege gibt es Analogien. So wurde einerseits für die Reaktion von β,β -disubstituierten Enaminen mit Hexafluoracetonazin (**1**) eine direkte [2+2]-Cycloaddition der isolierten CC-Doppelbindung an die $\text{C}=\text{N}$ -Bindung des Azin-Systems wahrscheinlich gemacht [6], andererseits konnte bei der Reaktion von Inaminen mit **1** das entsprechende Azomethinin unterhalb von -20°C isoliert werden [5, 22]. Die Umlagerung in 3,4-Diazaocta-2,4,6-triene erfolgt bereits im Temperaturbereich von 0°C schnell. Eine sichere Unterscheidung zwischen den Reaktionswegen A und B ist beim gegenwärtigen Stand der Untersuchungen nicht möglich.

Hexafluoracetonazin (**1**) zeigt damit ein völlig anderes Cycloadditionsverhalten gegenüber Cyanamiden (**2**) als Hexafluoraceton. Je nach Wahl des molaren Verhältnisses der Edukte und der Reak-



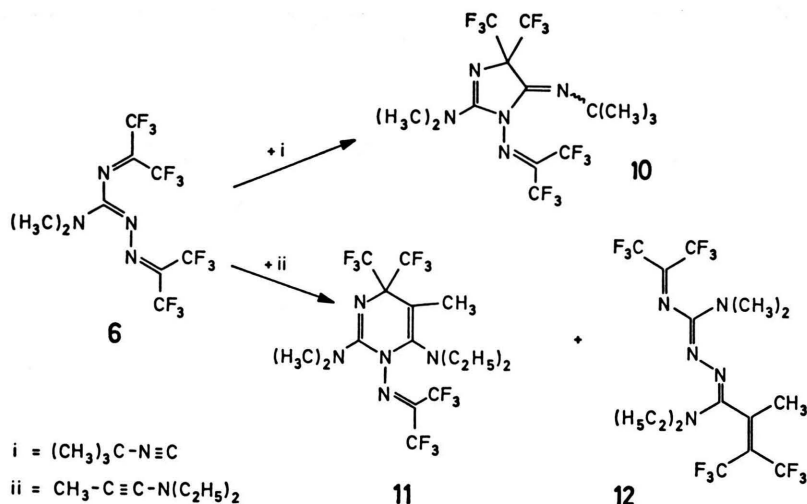
Für die Bildung der 3,4,6-Triazaocta-2,4,6-triene **6** sind zwei mechanistische Alternativen in Betracht zu ziehen:



tionsbedingungen werden dort Produkte einer [2+2+2]-Cycloaddition, nämlich 1.3.5-Dioxazine bzw. 1.3.5-Oxadiazine, erhalten [23].

Von den zwei in den Verbindungen 6 vorhandenen Heterodien-Systemen – einem 1.3-Diazabuta-1.3-dien und einem 2.3-Diazabuta-1.3-dien – reagiert bei Raumtemperatur mit *tert*-Butylisocyanid ausschließlich ersteres unter [4+1]-Cycloaddition (6→10). Dagegen erfährt bei der Reaktion von 6 mit

1-Diethylamino(propin) die erwartete [4+2]-Cycloaddition an das 2.3-Diazabuta-1.3-dien-System (6→11) die Konkurrenz einer Kettenverlängerung (6→12), wobei das in 6 präsente Azin-System mit dem Inamin in Reaktion tritt. Aufgrund des für die Reaktion von 1 mit Inaminen gesicherten Reaktionsverlaufs über ein 1.3-Addukt [5, 22], muß auch für die Bildung von 12 vom Durchlaufen einer Azomethinimin-Zwischenstufe ausgegangen werden.



Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Gerät nach Tottoli (Fa. Büchi). – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät 157 G und 257. – ^1H -NMR-Spektren: Varian A 60, TMS als innerer Standard. – ^{19}F -NMR-Spektren: Jeol C 60 HL bei 56,45 MHz; Trifluoressigsäure als äußerer Standard. Die tieffeld vom Standard aufgezeichneten Signale wurden mit einem negativen Vorzeichen versehen [24]. – ^{13}C -NMR-

Spektren: Jeol FX 60 bzw. FX 90, TMS als innerer Standard. – Massenspektren: MS 9 der Fa. AEI, Ionisierungsenergie: 70 eV.

Säulenchromatographische Trennungen: Säule 50 cm Länge und 2,5 cm Innendurchmesser, Kieselgel 60 „Merck“ (Korngröße 0,063–0,200 mm). Präparative Schichtchromatographie: Glasplatten 20 × 20 cm, 2,00 mm dicke Kieselgelschicht (Kieselgel 60 F₂₅₄ „Merck“).

5-Dialkylamino-1.1.1.8.8.8-hexafluor-2.7-bis-
(trifluormethyl)-3.4.6-triazaocta-2.4.6-trien (6)

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Methode A: 9,84 g (30 mmol) Hexafluoracetazin 1 [14] werden mit 15 mmol des entsprechenden Cyanamids 2 4 Wochen lang im Einschlußrohr auf 65–80 °C erhitzt. Danach wird die Reaktionsmischung mit 5 ml wasserfreiem Hexan versetzt und 12 h auf –30 °C gekühlt. Man trennt das ausgefallene 1.4-Dihydro-1.3.5-triazin 7 ab und fraktioniert das Filtrat.

Methode B: 19,68 g (60 mmol) 1 werden mit 50 mmol Cyanamid 2 in 50 ml wasserfreiem Acetonitril 5 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand durch fraktionierende Destillation gereinigt.

5-Dimethylamino-1.1.1.8.8.8-hexafluor-2.7-bis-
(trifluormethyl)-3.4.6-triazaocta-2.4.6-trien (6a)

Methode A: Ausbeute 2,52 g (42%, bezogen auf 2a); **Methode B:** Ausbeute 12,16 g (61%), gelbe Flüssigkeit mit Sdp. 70–71 °C/14 Torr. – IR (Film): $\nu = 1732, 1627, 1560 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,62\text{--}3,40 \text{ ppm}$ [m, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$]. – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -9,0 \text{ ppm}$ [s, 6F; $=\text{C-N}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$], $-11,7 \text{ ppm}$ (q, br., $J = 6,2 \text{ Hz}$, 3F; $=\text{C-CF}_3$), $-14,0 \text{ ppm}$ (q, $J = 6,2 \text{ Hz}$, 3F; $=\text{C-CF}_3$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 37,0 \text{ ppm}$ (N-CH_3), $37,5 \text{ ppm}$ (N-CH_3), $116,6 \text{ ppm}$ (q, $J = 282,2 \text{ Hz}$; CF_3), $117,7 \text{ ppm}$ (q, $J = 284,2 \text{ Hz}$; CF_3), $120,1 \text{ ppm}$ (q, $J = 267,6 \text{ Hz}$; CF_3), $132,6 \text{ ppm}$ (sept., $J = 33 \text{ Hz}$; C-2), $147,7 \text{ ppm}$ (sept., $J = 38,1 \text{ Hz}$; C-7), $161,2 \text{ ppm}$ (C-5).

$\text{C}_9\text{H}_6\text{F}_{12}\text{N}_4$ (398,2)

Ber. C 27,15 H 1,52 N 14,07,
Gef. C 27,35 H 1,67 N 14,04.

5-Diethylamino-1.1.1.8.8.8-hexafluor-2.7-bis-
(trifluormethyl)-3.4.6-triazaocta-2.4.6-trien (6b)

Methode A: Ausbeute 5,82 g (91%, bezogen auf 2b), gelbe Flüssigkeit mit Sdp. 92–93 °C/14 Torr. – IR (Film): $\nu = 1727, 1617, 1540 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,19 \text{ ppm}$ (t, br., $J = 7 \text{ Hz}$, 3H; $\text{N-CH}_2\text{CH}_3$), $1,27 \text{ ppm}$ (t, br., $J = 7 \text{ Hz}$, 3H; $\text{N-CH}_2\text{CH}_3$), $3,30 \text{ ppm}$ (q, br., $J = 7 \text{ Hz}$, 2H; $\text{N-CH}_2\text{CH}_3$), $3,68 \text{ ppm}$ (q, br., $J = 7 \text{ Hz}$, 2H; $\text{N-CH}_2\text{CH}_3$). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -9,2 \text{ ppm}$ [s, 6F; $=\text{C-N}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$], $-11,7 \text{ ppm}$ (q, br., $J = 6,2 \text{ Hz}$, 3F; $=\text{C-CF}_3$), $-13,95 \text{ ppm}$ (q, $J = 6,2 \text{ Hz}$, 3F; $=\text{C-CF}_3$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 12,3 \text{ ppm}$ (CH_2CH_3), $13,4 \text{ ppm}$ (CH_2CH_3), $43,2 \text{ ppm}$ ($\text{N-CH}_2\text{CH}_3$), $44,1 \text{ ppm}$ ($\text{N-CH}_2\text{CH}_3$), $116,6 \text{ ppm}$ (q, $J = 283,2 \text{ Hz}$; CF_3), $117,7 \text{ ppm}$ (q, $J = 283,2 \text{ Hz}$; CF_3), $120,4 \text{ ppm}$ (q, br., $J = 265,6 \text{ Hz}$; CF_3), $132,1 \text{ ppm}$ (sept., $J = 34,2 \text{ Hz}$; C-2), $147,5 \text{ ppm}$ (sept., $J = 38,1 \text{ Hz}$; C-7), $160,1 \text{ ppm}$ (C-5).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{F}_{12}\text{N}_4$ (426,2)

Ber. C 31,00 H 2,37 N 13,15,
Gef. C 30,87 H 2,47 N 13,37.

1.1.1.8.8.8-Hexafluor-5-(N-piperidino)-2.7-bis-
(trifluormethyl)-3.4.6-triazaocta-2.4.6-trien (6c)

Methode A: Ausbeute 5,00 g (76%, bezogen auf 2c), gelbe Flüssigkeit mit Sdp. 68–69 °C/0,9 Torr. – IR (Film): $\nu = 1728, 1621, 1543 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,50\text{--}1,92 \text{ ppm}$ (m, 6H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), $3,02\text{--}4,27 \text{ ppm}$ (m, 4H; 2N-CH_2). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -9,4 \text{ ppm}$ [s, 6F; $=\text{C-N}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$], $-11,9 \text{ ppm}$ (q, br., $J = 6,1 \text{ Hz}$, 3F; $=\text{C-CF}_3$), $-14,2 \text{ ppm}$ (q, $J = 6,1 \text{ Hz}$, 3F; $=\text{C-CF}_3$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{F}_{12}\text{N}_4$ (438,2)

Ber. C 32,89 H 2,30 N 12,79,
Gef. C 33,24 H 2,49 N 12,88.

2.6-Bis(dialkylamino)-1-[2.2.2-trifluor-1-
trifluormethyl(ethylidenamino)]-4.4-bis-
(trifluormethyl)-1.4-dihydro-1.3.5-triazin (7)

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Methode A: 3,28 g (10 mmol) 1 werden mit 20 mmol eines Cyanamids 2 14 d im Einschlußrohr auf 80 °C erhitzt. Die Verbindungen 7 werden durch Umkristallisation aus wasserfreiem Hexan (Kältebad, –30 °C) gereinigt.

Methode B: Äquimolare Mengen an 6 (5 mmol) und des entsprechenden Cyanamids 2 werden 17 d auf 80 °C erhitzt. Reinigung wie oben.

2.6-Bis(dimethylamino)-1-[2.2.2-trifluor-1-
trifluormethyl(ethylidenamino)]-4.4-bis-
(trifluormethyl)-1.4-dihydro-1.3.5-triazin (7a)

Methode A: Ausbeute 1,36 g (29%); **Methode B:** Ausbeute 2,20 g (94%), Schmp. 143–144 °C. – IR (KBr): $\nu = 1686, 1621 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ [D_6 -Aceton]: $\delta = 2,90 \text{ ppm}$ [s, 12H; $2\text{N}(\text{CH}_3)_2$]. – $^{19}\text{F-NMR}$ [D_6 -Aceton]: $\delta = 0,5 \text{ ppm}$ [q, $J = 3,3 \text{ Hz}$, 6F; $\text{C}(\text{CF}_3)_2$], $-12,6 \text{ ppm}$ (q, $J = 8,2 \text{ Hz}$, 3F; $=\text{C-CF}_3$), $-14,5 \text{ ppm}$ (mc, $J = 8,2 \text{ Hz}$, $J = 3,3 \text{ Hz}$, 3F; $=\text{C-CF}_3$). – $^{13}\text{C-NMR}$ [D_6 -Aceton]: $\delta = 38,6 \text{ ppm}$ [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], $77,7 \text{ ppm}$ (sept., $J = 29,2 \text{ Hz}$; C-4), $117,6 \text{ ppm}$ (q, $J = 282,0 \text{ Hz}$; CF_3), $120,6 \text{ ppm}$ (q, $J = 276,5 \text{ Hz}$; CF_3), $122,7 \text{ ppm}$ [sept., $J = 36,1 \text{ Hz}$; $\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$], $123,2 \text{ ppm}$ (q, $J = 288,0 \text{ Hz}$; CF_3), $153,3 \text{ ppm}$ (C-2 und C-6).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{F}_{12}\text{N}_6$ (468,3)

Ber. C 30,78 H 2,58 N 17,95,
Gef. C 30,66 H 2,49 N 18,25.

2.6-Bis(diethylamino)-1-[2.2.2-trifluor-1-
trifluormethyl(ethylidenamino)]-4.4-bis-
(trifluormethyl)-1.4-dihydro-1.3.5-triazin (7b)

Methode A: Ausbeute 2,32 g (44%), Schmp. 53–54 °C. – IR (KBr): $\nu = 1675, 1613 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ [D_6 -Aceton]: $\delta = 1,18 \text{ ppm}$ [t, $J = 7 \text{ Hz}$, 12H;

2 N(CH₂CH₃)₂], 3,32 ppm [q, *J* = 7 Hz, 8H; 2 N(CH₂CH₃)₂]. – ¹⁹F-NMR [D₆-Aceton]: δ = 0,5 ppm [q, *J* = 3 Hz, 6F; C(CF₃)₂], –12,65 ppm (q, *J* = 8,2 Hz, 3F; =C–CF₃), –15,85 ppm (mc, 3F; =C–CF₃).

C₁₆H₂₀F₁₂N₆ (524,4)

Ber. C 36,65 H 3,84 N 16,03,
Gef. C 36,72 H 4,01 N 16,04.

2,6-Di(*N*-piperidino)-1-[2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl(ethylidenamino)]-4,4-bis(trifluormethyl)-1,4-dihydro-1,3,5-triazin (7c)

Methode A: Ausbeute 3,13 g (57%), Schmp. 90–91 °C. – IR (KBr): ν = 1680, 1613 cm^{–1}. – ¹H-NMR [D₆-Aceton]: δ = 1,62 ppm (mc, 12H; 2 CH₂CH₂CH₂), 3,27 ppm [mc, 8H; 2 N(CH₂)₂]. – ¹⁹F-NMR [D₆-Aceton]: 0,45 ppm [q, *J* = 3 Hz, 6F; C(CF₃)₂], –12,4 ppm (q, *J* = 8 Hz, 3F; =C–CF₃), –14,85 ppm (mc, *J* = 8 Hz, *J* = 3 Hz, 3F; =C–CF₃).

C₁₈H₂₀F₁₂N₆ (548,4)

Ber. C 39,43 H 3,68 N 15,33,
Gef. C 39,45 H 3,86 N 15,33.

2-Diethylamino-6-dimethylamino-1-[2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl(ethylidenamino)]-4,4-bis(trifluormethyl)-1,4-dihydro-1,3,5-triazin (7d)

Methode A: 1,99 g (5 mmol) 6a werden mit 0,49 g (5 mmol) Diethylcyanamid 4 Wochen lang im Einschlußrohr auf 100 °C erhitzt. Ausbeute 2,28 g (92%), Schmp. 72 °C (aus Hexan, –30 °C).

Methode B: 2,13 g (5 mmol) 6b werden mit 0,35 g (5 mmol) Dimethylcyanamid 4 Wochen lang im Einschlußrohr auf 100 °C erhitzt. Ausbeute 2,20 g (89%), Schmp. 72 °C (aus Hexan, –30 °C). – IR (KBr): ν = 1675, 1612 cm^{–1}. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,22 ppm [t, *J* = 7,2 Hz, 6H; N(CH₂CH₃)₂], 2,91 ppm [s, 6H; N(CH₃)₂], 3,40 ppm [q, *J* = 7,2 Hz, 4H; N(CH₂CH₃)₂]. – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –0,4 ppm [q, *J* = 3,3 Hz, 6F; C(CF₃)₂], –13,9 ppm (q, *J* = 8,2 Hz, 3F; =C–CF₃), –15,5 ppm (mc, *J* = 8,2 Hz, *J* = 3,3 Hz, 3F; =C–CF₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 12,4 ppm [N(CH₂CH₃)₂], 37,9 ppm [N(CH₃)₂], 43,3 ppm [N(CH₂CH₃)₂], 77,1 ppm (sept., *J* = 29 Hz; C-4), 116,7 ppm (q, *J* = 283,2 Hz; CF₃), 119,4 ppm (q, *J* = 276,8 Hz; CF₃), 122,3 ppm (q, *J* = 288,1 Hz; CF₃), 124,3 ppm [sept., *J* = 36,1 Hz; N=C(CF₃)₂], 151,0 ppm, 152,5 ppm (C-2 und C-6).

C₁₄H₁₆F₁₂N₅ (496,3)

Ber. C 33,88 H 3,25 N 16,93,
Gef. C 33,87 H 3,37 N 17,23.

5-tert-Butyl-2-dimethylamino-1-[2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl(ethylidenamino)]-4,4-bis(trifluormethyl)-2-imidazolin (10)

1,00 g (2,5 mmol) 6a und 0,25 g (3 mmol) tert-Butylisocyanid werden in 3 ml wasserfreiem Hexan

2 d bei Raumtemperatur gerührt. Der nach dem Abdestillieren der flüchtigen Anteile i. Vak. verbleibende Rückstand wird aus wasserfreiem Hexan umkristallisiert (Kältebad, –30 °C). Ausbeute 0,92 g (77%), gelbe Kristalle mit Schmp. 48–49 °C. – IR (KBr): ν = 1725, 1650 cm^{–1}. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,38 ppm [s, 9H; C(CH₃)₃], 2,95 ppm [s, 6H; N(CH₃)₂]. – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –7,2 ppm [s, 6F; C(CF₃)₂], –12,45 bis –13,45 ppm (m, 6F; N–N=C(CF₃)₂).

C₁₄H₁₅F₁₂N₅ (481,3)

Ber. C 34,94 H 3,14 N 14,55,
Gef. C 35,06 H 3,33 N 14,66.

2-Diethylamino-6-dimethylamino-3-methyl-1-[2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl(ethylidenamino)]-4,4-bis(trifluormethyl)-1,4-dihydro-pyrimidin (11)
7-Diethylamino-4-dimethylamino-1.1.1.10.10.10-hexafluor-8-methyl-2,9-bis(trifluormethyl)-3,5,6-triazadeca-2,4,6,8-tetraen (12)

Zu einer Lösung von 3,19 g (8 mmol) 6a in 15 ml wasserfreiem Hexan werden bei –30 °C 0,90 g (8 mmol) 1-Diethylamino(propin) in 8 ml Hexan getropft. Man erwärmt die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur und rührt 16 h. Das Produktgemisch wird durch Säulenchromatographie unter Wasserausschluß aufgetrennt [Kieselgel, Eluent: Chloroform/Hexan 1:1]. Verbindung 11 ist erst nach zusätzlicher präp. Schichtchromatographie isomerenfrei.

1. Fraktion: Ausbeute 0,50 g (12%) 11, Schmp. 62 °C (aus Hexan, –30 °C). – IR (KBr): ν = 1680, 1636, 1600 cm^{–1}. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,03 ppm [t, *J* = 7 Hz, 6H; N(CH₂CH₃)₂], 1,98 ppm (mc, 3H; =C–CH₃), 2,66 ppm [s, 6H; N(CH₃)₂], 2,98 ppm [q, *J* = 7 Hz, 4H; N(CH₂CH₃)₂]. – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –6,1 ppm [mc, 6F; C(CF₃)₂], –13,1 bis –14,5 ppm [m, 6F; N–N=C(CF₃)₂].

2. Fraktion: Ausbeute 2,03 g (49%) 12, gelbes nicht destillierbares Öl. – IR (Film): ν = 1643, 1609, 1584, 1538, 1497 cm^{–1}. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,19 ppm (t, *J* = 7 Hz, 3H; NCH₂CH₃), 1,22 ppm (t, *J* = 7 Hz, 3H; NCH₂CH₃), 2,18 ppm (sept., *J* = 2 Hz, 3H; =C–CH₃), 3,11 ppm [s, 6H; N(CH₃)₂], 2,88–3,84 ppm [m, 4H; N(CH₂CH₃)₂]. – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –13,8 bis –14,7 ppm (m; 6F), –18,6 ppm [q (mit Feinstruktur), *J* = 9 Hz; 3F], –19,7 ppm (qq, *J* = 9 Hz, *J* = 2 Hz; 3F).

C₁₆H₁₉F₁₂N₅ (509,3)

Ber. C 37,73 H 3,76 N 13,75,
11: Gef. C 38,11 H 4,11 N 13,86,
12: Gef. C 37,79 H 4,09 N 13,66.

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, danken wir für eine großzügige Hexafluoracetone-Spende.

- [1] Reaktionen mit Hexafluoracetonazin, XXIV. Mitteilung. – XXIII. Mitteilung: K. Burger, O. Dengler und D. Hübl, *J. Fluorine Chem.*, im Druck.
- [2] Kurzmitteilung: K. Burger, F. Hein und J. Firl, *Chemiker-Ztg.* **103**, 264 (1979).
- [3] Literaturübersicht über die „criss-cross“-Cycloaddition: T. Wagner-Jauregg, *Synthesis* **1976**, 349.
- [4] K. Burger, W. Thenn, R. Rauh, H. Schickaneder und A. Gieren, *Chem. Ber.* **108**, 1460 (1975).
- [5] K. Burger, F. Hein, C. Zettl und H. Schickaneder, *Chem. Ber.* **112**, 2609 (1979).
- [6] K. Burger und F. Hein, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.
- [7] A. Senning, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **82**, 790 (1963).
- [8] S. Satsumabayashi, S. Motoki und H. Nakano, *J. Org. Chem.* **41**, 156 (1976).
- [9] P. Lechtken, *Z. Naturforsch.* **31b**, 1436 (1976).
- [10] J.-P. Anselme, in S. Patai (Herausg.): *The chemistry of the carbon-nitrogen double bond*, Interscience, New York 1970, S. 299ff.
- [11] A. I. Meyers und J. C. Sircar, in Z. Rappoport (Herausg.): *The chemistry of the cyano group*, Interscience, New York 1970, S. 341ff.
- [12] G. Tennant, in: *Comprehensive Organic Chemistry*, D. Barton, D. Ollis, Edit., Pergamon Press **1979**, Vol. 2; Nitrogen Compounds, Carboxylic Acids, Phosphorus Compounds, I. O. Sutherland, Edit., S. 548 und 549.
- [13] W. J. Middleton und C. G. Krespan, *J. Org. Chem.* **30**, 1398 (1965).
- [14] K. Burger, J. Fehn und W. Thenn, *Angew. Chem.* **85**, 541 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 502 (1973).
- [15] K. Burger und S. Penninger, *Synthesis* **1978**, 524.
- [16] W. J. Middleton, D. M. Gale und C. G. Krespan, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6813 (1968).
- [17] a) F. J. Weigert, *J. Fluorine Chem.* **1**, 445 (1971/72);
b) F. J. Weigert, *J. Org. Chem.* **37**, 1314 (1972).
- [18] a) K. Burger, W. Thenn und H. Schickaneder, *J. Fluorine Chem.* **6**, 59 (1975);
b) K. Burger, S. Tremmel und H. Schickaneder, *J. Fluorine Chem.* **7**, 471 (1976).
- [19] K. Burger, H. Schickaneder und A. Meffert, *Z. Naturforsch.* **30b**, 622 (1975).
- [20] a) W. J. Middleton und C. G. Krespan, *J. Org. Chem.* **32**, 951 (1967);
b) W. J. Middleton und C. G. Krespan, *J. Org. Chem.* **35**, 1480 (1970);
c) W. J. Middleton, D. M. Gale, D. W. Wiley und C. G. Krespan, *J. Org. Chem.* **35**, 1485 (1970).
- [21] K. Burger, S. Penninger, M. Greisel und E. Daltrozzo, *J. Fluorine Chem.* **15**, 1 (1980).
- [22] K. Burger und F. Hein, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 133.
- [23] M. E. Hermes und R. A. Braun, *J. Org. Chem.* **31**, 2568 (1966).
- [24] M. G. Barlow, *Fluorocarbons and their Derivatives*, R. E. Banks, Edit., University Chemistry Series, S. 230ff., Macdonald Technical & Scientific, London 1970.