

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

## Zum Cycloadditionsverhalten von Hexafluoracetonazin 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. **37 b**, 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 Hexafluoracetonazin (**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 Hexafluoracetonazin (**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

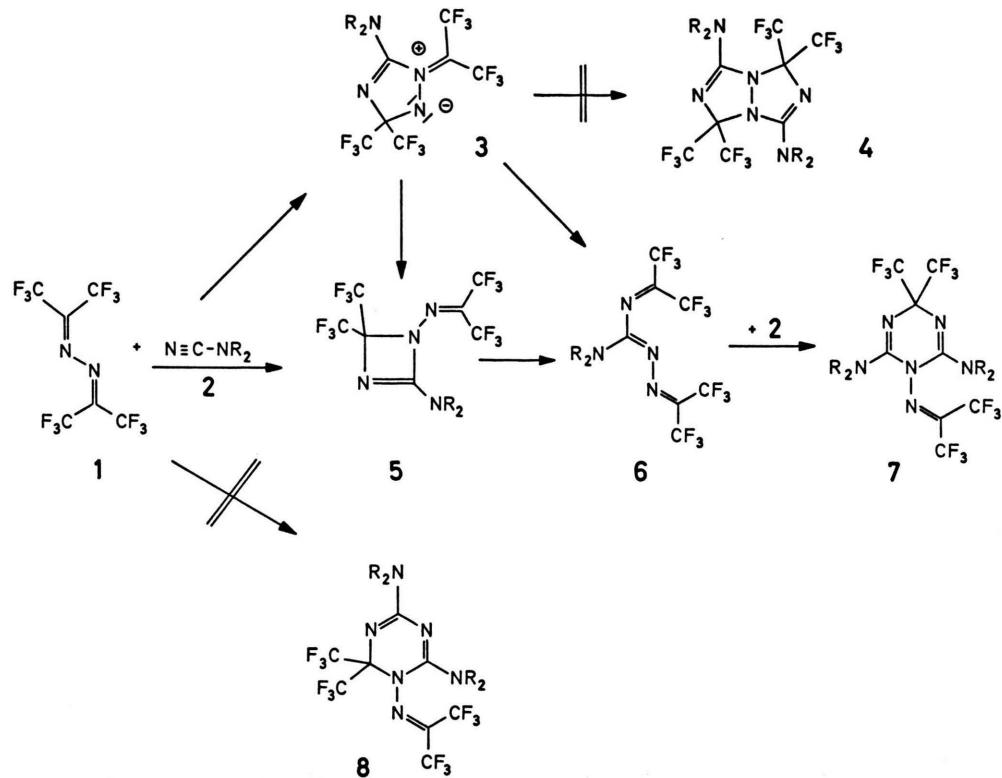
Azin durch Bestückung mit Trifluormethylgruppen versuchten wir optimale Voraussetzungen für das Gelingen der Reaktion zu schaffen.

### Ergebnisse und Diskussion

Wie vermutet reagiert Hexafluoracetonazin (**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.

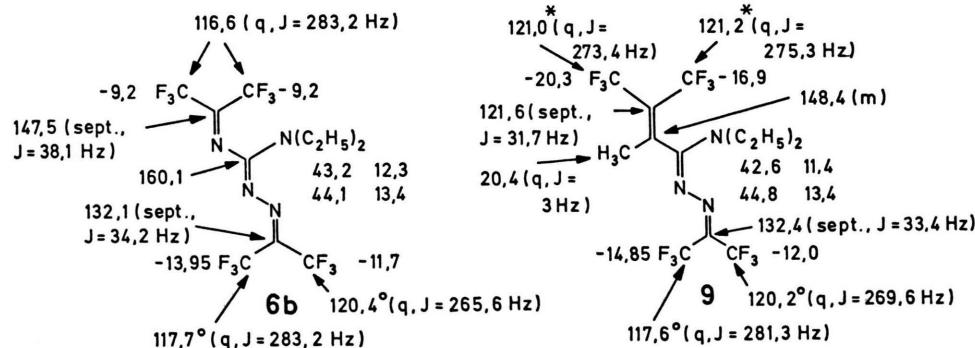
Die IR-Spektren der [1:1]-Addukte zeigen im Doppelbindungsreichbereich drei Absorptionen, bei 1730, 1625 und 1550  $\text{cm}^{-1}$ . Diese Daten sind mit der Bildung eines Azomethinimins (**3**) nicht vereinbar. Im  $^{19}F$ -NMR-Spektrum sind drei Resonanzabsorptionen mit einem Integrationsverhältnis 2:1:1 zu erkennen. Das sechs Fluoratome repräsentierende Singulett bei  $\delta = -9$  ppm spricht für das Vorliegen einer Sequenz  $(\text{F}_3\text{C})_2\text{C}=\text{N}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{=}}$ . Für das geminale Trifluormethylgruppen-Paar in 4,4-Bis(trifluormethyl)-1-oxa-3-azabuta-1,3-dienen und 4,4-Bis(trifluormethyl)-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 Hexafluoracetonhydrazon-Funktion charakteristischen Bereich [13, 16-18]. Die offenkettige Struktur **6** enthält die beiden anhand der  $^{19}\text{F-NMR}$ -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-diazahexa-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.

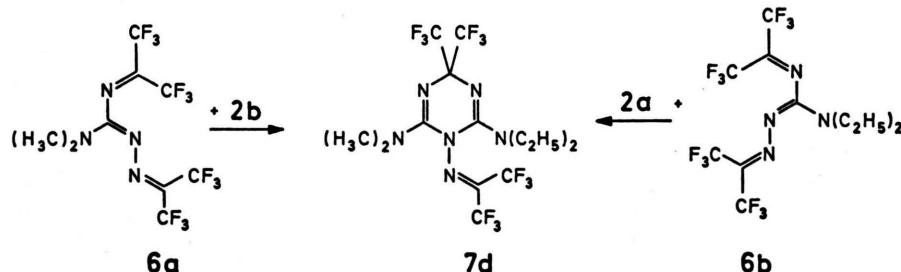
unter den Beobachtungsbedingungen [5, 19]. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bestätigen mit zwei zum Septett aufgespaltenen Signalen bei  $\delta = 147$  und 132 ppm das Vorliegen zweier  $(\text{F}_3\text{C})_2\text{C}=\text{N}$ -Funktionen. Das Resonanzsignal bei  $\delta = 161$  ppm wird dem Kohlenstoffatom der Guanidino-Funktion zugeordnet. Ein Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -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.



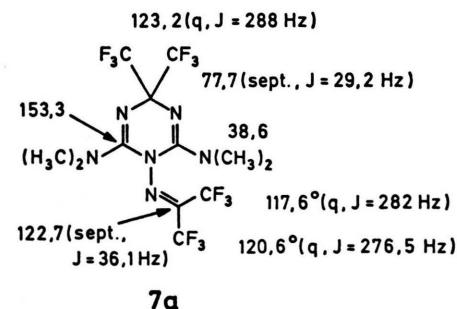
°\* Zuordnung unsicher.

Die  $^{19}\text{F}$ -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 Hexafluoracetonthydrazone-Funk-

tion [12, 15–17]. Die Signalarmut der  $^1\text{H}$ -NMR- und der  $^{13}\text{C}$ -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 Hexafluoracetonthydrazone-Funktion wird überraschenderweise eine  $^9J_{\text{FF}}$ -Kopplung von 3 Hz gefunden.



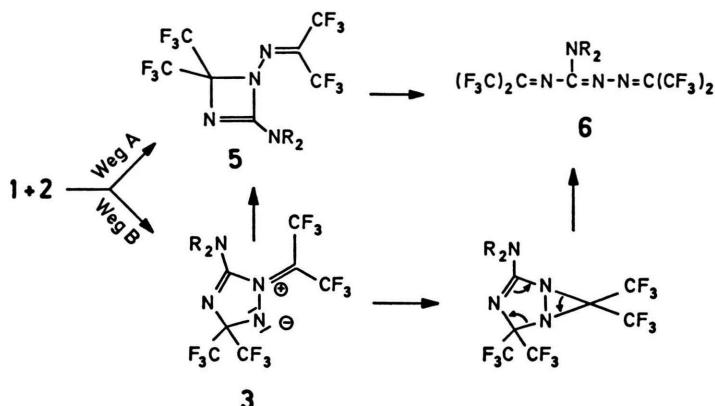
Für die Bildung der 3,4,6-Triazaocta-2,4,6-triene **6** sind zwei mechanistische Alternativen in Betracht zu ziehen:

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

Weg B: Eine 1,3-Cycloaddition unter Bildung des Azomethinimins **3**, das entweder unter heterolytischem Bindungsbruch C(5)–N(1) [6] (**3** → **5** → **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  $\beta,\beta$ -disubstituierten Enaminen mit Hexafluoracetonazin (**1**) eine direkte [2+2]-Cycloaddition der isolierten CC-Doppelbindung an die C=N-Bindung des Azin-Systems wahrscheinlich gemacht [6], andererseits konnte bei der Reaktion von Inaminen mit **1** das entsprechende Azomethinimin unterhalb von  $-20^\circ\text{C}$  isoliert werden [5, 22]. Die Umlagerung in 3,4-Diazaocta-2,4,6-triene erfolgt bereits im Temperaturbereich von  $0^\circ\text{C}$  schnell. Eine sichere Unterscheidung zwischen den Reaktionswegen A und B ist beim gegenwärtigen Stand der Untersuchungen nicht möglich.

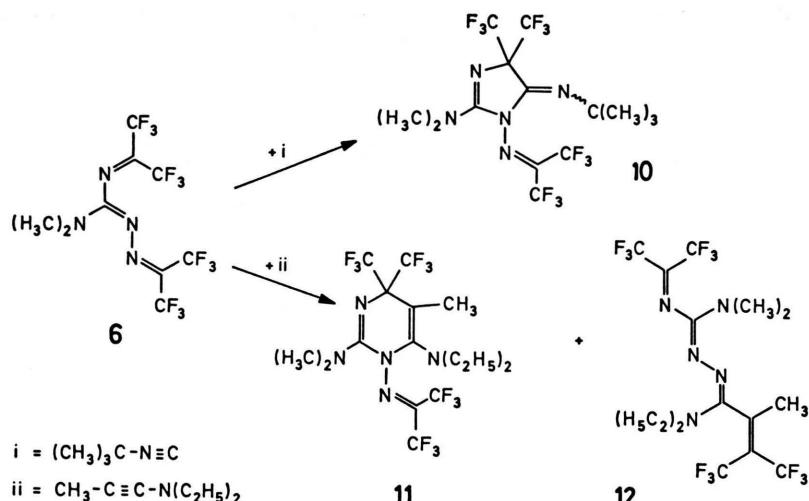
Hexafluoracetonazin (**1**) zeigt damit ein völlig anderes Cycloadditionsverhalten gegenüber Cyanamiden (**2**) als Hexafluoraceton. Je nach Wahl des molaren Verhältnisses der Edukte und der Reak-



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*-Butylisonitril 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. –  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Varian A 60, TMS als innerer Standard. –  $^{19}\text{F}$ -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]. –  $^{13}\text{C}$ -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 F<sub>254</sub> „Merck“).

**5-Dialkylamino-1.1.1.8.8.8-hexafluor-2.7-bis-(trifluormethyl)-3.4.6-triazaocta-2.4.6-triene (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):  $\nu = 1732, 1627, 1560 \text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2,62\text{--}3,40 \text{ ppm}$  [m, 6H;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ]. –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -9,0 \text{ ppm}$  [s, 6F;  $=\text{C}-\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ ], –11,7 ppm (q, br.,  $J = 6,2 \text{ Hz}$ , 3F;  $=\text{C}-\text{CF}_3$ ), –14,0 ppm (q,  $J = 6,2 \text{ Hz}$ , 3F;  $=\text{C}-\text{CF}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 37,0 \text{ ppm}$  ( $\text{N}-\text{CH}_3$ ), 37,5 ppm ( $\text{N}-\text{CH}_3$ ), 116,6 ppm (q,  $J = 282,2 \text{ Hz}$ ;  $\text{CF}_3$ ), 117,7 ppm (q,  $J = 284,2 \text{ Hz}$ ;  $\text{CF}_3$ ), 120,1 ppm (q,  $J = 267,6 \text{ Hz}$ ;  $\text{CF}_3$ ), 132,6 ppm (sept.,  $J = 33 \text{ Hz}$ ; C-2), 147,7 ppm (sept.,  $J = 38,1 \text{ Hz}$ ; C-7), 161,2 ppm (C-5).

**C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>F<sub>12</sub>N<sub>4</sub> (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):  $\nu = 1727, 1617, 1540 \text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,19 \text{ ppm}$  (t, br.,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 3H;  $\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1,27 ppm (t, br.,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 3H;  $\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3,30 ppm (q, br.,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 2H;  $\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3,68 ppm (q, br.,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 2H;  $\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -9,2 \text{ ppm}$  [s, 6F;  $=\text{C}-\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ ], –11,7 ppm (q, br.,  $J = 6,2 \text{ Hz}$ , 3F;  $=\text{C}-\text{CF}_3$ ), –13,95 ppm (q,  $J = 6,2 \text{ Hz}$ , 3F;  $=\text{C}-\text{CF}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12,3 \text{ ppm}$  ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 13,4 ppm ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 43,2 ppm ( $\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 44,1 ppm ( $\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 116,6 ppm (q,  $J = 283,2 \text{ Hz}$ ;  $\text{CF}_3$ ), 117,7 ppm (q,  $J = 283,2 \text{ Hz}$ ;  $\text{CF}_3$ ), 120,4 ppm (q, br.,  $J = 265,6 \text{ Hz}$ ;  $\text{CF}_3$ ), 132,1 ppm (sept.,  $J = 34,2 \text{ Hz}$ ; C-2), 147,5 ppm (sept.,  $J = 38,1 \text{ Hz}$ ; C-7), 160,1 ppm (C-5).

**C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>F<sub>12</sub>N<sub>4</sub> (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):  $\nu = 1728, 1621, 1543 \text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,50\text{--}1,92 \text{ ppm}$  (m, 6H;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3,02–4,27 ppm (m, 4H;  $2\text{N}-\text{CH}_2-$ ). –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -9,4 \text{ ppm}$  [s, 6F;  $=\text{C}-\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ ], –11,9 ppm (q, br.,  $J = 6,1 \text{ Hz}$ , 3F;  $=\text{C}-\text{CF}_3$ ), –14,2 ppm (q,  $J = 6,1 \text{ Hz}$ , 3F;  $=\text{C}-\text{CF}_3$ ).

**C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>F<sub>12</sub>N<sub>4</sub> (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-triazine (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):  $\nu = 1686, 1621 \text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  [ $\text{D}_6\text{-Aceton}$ ]:  $\delta = 2,90 \text{ ppm}$  [s, 12H;  $2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ]. –  $^{19}\text{F-NMR}$  [ $\text{D}_6\text{-Aceton}$ ]:  $\delta = 0,5 \text{ ppm}$  [q,  $J = 3,3 \text{ Hz}$ , 6F;  $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ ], –12,6 ppm (q,  $J = 8,2 \text{ Hz}$ , 3F;  $=\text{C}-\text{CF}_3$ ), –14,5 ppm (mc,  $J = 8,2 \text{ Hz}$ ,  $J = 3,3 \text{ Hz}$ , 3F;  $=\text{C}-\text{CF}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  [ $\text{D}_6\text{-Aceton}$ ]:  $\delta = 38,6 \text{ ppm}$  [ $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 77,7 ppm (sept.,  $J = 29,2 \text{ Hz}$ ; C-4), 117,6 ppm (q,  $J = 282,0 \text{ Hz}$ ;  $\text{CF}_3$ ), 120,6 ppm (q,  $J = 276,5 \text{ Hz}$ ;  $\text{CF}_3$ ), 122,7 ppm (sept.,  $J = 36,1 \text{ Hz}$ ;  $\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ ), 123,2 ppm (q,  $J = 288,0 \text{ Hz}$ ;  $\text{CF}_3$ ), 153,3 ppm (C-2 und C-6).

**C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>F<sub>12</sub>N<sub>6</sub> (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):  $\nu = 1675, 1613 \text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  [ $\text{D}_6\text{-Aceton}$ ]:  $\delta = 1,18 \text{ ppm}$  [t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 12H;

$2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]$ , 3,32 ppm [q,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 8H;  $2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]$ . –  $^{19}\text{F-NMR}$  [ $\text{D}_6$ -Aceton]:  $\delta = 0,5 \text{ ppm}$  [q,  $J = 3 \text{ Hz}$ , 6F;  $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ ],  $-12,65 \text{ ppm}$  (q,  $J = 8,2 \text{ Hz}$ , 3F;  $=\text{C}-\text{CF}_3$ ),  $-15,85 \text{ ppm}$  (mc, 3F;  $=\text{C}-\text{CF}_3$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{F}_{12}\text{N}_6$  (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):  $\nu = 1680, 1613 \text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  [ $\text{D}_6$ -Aceton]:  $\delta = 1,62 \text{ ppm}$  (mc, 12H;  $2 \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3,27 ppm [mc, 8H;  $2 \text{N}(\text{CH}_2)_2$ ]. –  $^{19}\text{F-NMR}$  [ $\text{D}_6$ -Aceton]: 0,45 ppm [q,  $J = 3 \text{ Hz}$ , 6F;  $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ ],  $-12,4 \text{ ppm}$  (q,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 3F;  $=\text{C}-\text{CF}_3$ ),  $-14,85 \text{ ppm}$  (mc,  $J = 8 \text{ Hz}$ ,  $J = 3 \text{ Hz}$ , 3F;  $=\text{C}-\text{CF}_3$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{F}_{12}\text{N}_6$  (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) Diethylecyanamid 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):  $\nu = 1675, 1612 \text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,22 \text{ ppm}$  [t,  $J = 7,2 \text{ Hz}$ , 6H;  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ], 2,91 ppm [s, 6H;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 3,40 ppm [q,  $J = 7,2 \text{ Hz}$ , 4H;  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ]. –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0,4 \text{ ppm}$  [q,  $J = 3,3 \text{ Hz}$ , 6F;  $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ ],  $-13,9 \text{ ppm}$  (q,  $J = 8,2 \text{ Hz}$ , 3F;  $=\text{C}-\text{CF}_3$ ),  $-15,5 \text{ ppm}$  (mc,  $J = 8,2 \text{ Hz}$ ,  $J = 3,3 \text{ Hz}$ , 3F;  $=\text{C}-\text{CF}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12,4 \text{ ppm}$  [ $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ], 37,9 ppm [ $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 43,3 ppm [ $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ], 77,1 ppm (sept.,  $J = 29 \text{ Hz}$ ; C-4), 116,7 ppm (q,  $J = 283,2 \text{ Hz}$ ;  $\text{CF}_3$ ), 119,4 ppm (q,  $J = 276,8 \text{ Hz}$ ;  $\text{CF}_3$ ), 122,3 ppm (q,  $J = 288,1 \text{ Hz}$ ;  $\text{CF}_3$ ), 124,3 ppm [sept.,  $J = 36,1 \text{ Hz}$ ;  $\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ ], 151,0 ppm, 152,5 ppm (C-2 und C-6).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{F}_{12}\text{N}_6$  (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*-Butylnitril 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):  $\nu = 1725, 1650 \text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,38 \text{ ppm}$  [s, 9H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 2,95 ppm [s, 6H;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ]. –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -7,2 \text{ ppm}$  [s, 6F;  $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ ],  $-12,45 \text{ bis } -13,45 \text{ ppm}$  (m, 6F;  $\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{F}_{12}\text{N}_5$  (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-1,1,10,10-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 röhrt 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):  $\nu = 1680, 1636, 1600 \text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,03 \text{ ppm}$  [t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 6H;  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ], 1,98 ppm (mc, 3H;  $=\text{C}-\text{CH}_3$ ), 2,66 ppm [s, 6H;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 2,98 ppm [q,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 4H;  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ]. –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -6,1 \text{ ppm}$  [mc, 6F;  $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ ],  $-13,1 \text{ bis } -14,5 \text{ ppm}$  [m, 6F;  $\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ ].

**2. Fraktion:** Ausbeute 2,03 g (49%) 12, gelbes nicht destillierbares Öl. – IR (Film):  $\nu = 1643, 1609, 1584, 1538, 1497 \text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,19 \text{ ppm}$  (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 3H;  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 1,22 ppm (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 3H;  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 2,18 ppm (sept.,  $J = 2 \text{ Hz}$ , 3H;  $=\text{C}-\text{CH}_3$ ), 3,11 ppm [s, 6H;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 2,88–3,84 ppm [m, 4H;  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ]. –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -13,8 \text{ bis } -14,7 \text{ ppm}$  (m; 6F), –18,6 ppm [q (mit Feinstruktur),  $J = 9 \text{ Hz}$ ; 3F)], –19,7 ppm (qq,  $J = 9 \text{ Hz}$ ,  $J = 2 \text{ Hz}$ ; 3F).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{F}_{12}\text{N}_5$  (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.