

HETEROCYCLEN-SYNTHESEN MIT 4,4-BIS(TRIFLUORMETHYL)-1,3-DIAZABUTA-1,3-DIENEN, I

KLAUS BURGER , STEFAN PENNINGER, MONIKA GREISEL

ORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT
MÜNCHEN,
LICHTENBERGSTRASSE 4, D-8046 GARCHING BEI MÜNCHEN, (F.R.G.)

UND EWALD DALTROZZO

FACHBEREICH CHEMIE DER UNIVERSITÄT KONSTANZ,
POSTFACH 7733, D-7750 KONSTANZ, (F.R.G.)

ZUSAMMENFASSUNG

2,2,6,6-Tetrakis(trifluormethyl)-5,6-dihydro-2H-1,3,5-oxadiazine 3 unterliegen bei der Thermolyse einer Retro-Diels-Alder-Reaktion. Unter Freisetzung von Hexafluoracetone 2 werden 4,4-Bis(trifluormethyl)-1,3-diazabuta-1,3-diene gebildet, die abhängig von den an das Heterodien-Skelett gebundenen Substituenten 4,4-Bis(trifluormethyl)-3,4-dihydro-chinazoline 6, 4,4-Bis(trifluormethyl)-1,4-dihydro-1,3,5-triazine 11 bzw. Hexahydro-1,3,5-triazine 20 liefern.

SUMMARY

2,2,6,6-Tetrakis(trifluoromethyl)-5,6-dihydro-2H-1,3,5-oxadiazines 3 on thermolysis undergo a retro Diels Alder reaction. On elimination of hexafluoroacetone 2 4,4-bis(trifluoromethyl)-1,3-diazabuta-1,3-dienes are formed, which are transformed into 4,4-bis(trifluoromethyl)-3,4-dihydro-quinazolines 6, 4,4-bis(trifluoromethyl)-1,4-dihydro-1,3,5-triazines 11, and hexahydro-1,3,5-triazines 20, respectively, depending on the substituents present at the heterodiene skeleton.

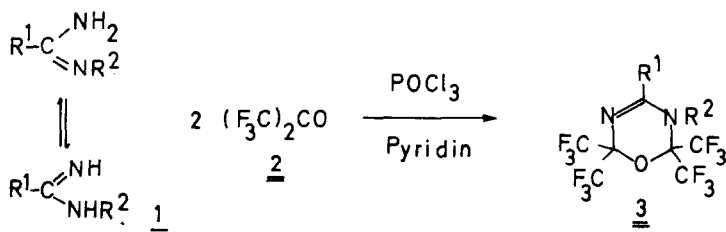
EINLEITUNG

Aus der Reihe der Diazabuta-1,3-diene [1] — 1,2-Diazabuta-1,3-diene [2], 1,3-Diazabuta-1,3-diene [3], 2,3-Diazabuta-1,3-diene [4], 1,4-Diazabuta-1,3-diene [1] — hat das 1,3-Diazabuta-1,3-dien-System bisher die wenigste Beachtung gefunden [3c]. Im folgenden berichten wir im Rahmen unserer Untersuchungen über trifluormethyl-substituierte Hetero-1,3-diene [5-9] über eine neue Methode zur Erzeugung von 4,4-Bis(trifluormethyl)-1,3-diazabuta-1,3-dienen und ihr Reaktionsverhalten.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

2,2,6,6-TETRAKIS(TRIFLUORMETHYL)-5,6-DIHYDRO-2H-1,3,5-OXA-DIAZINE

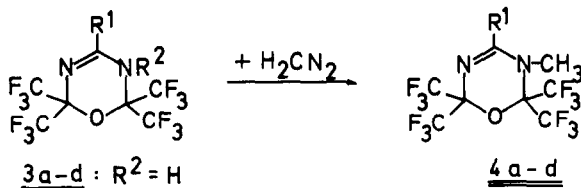
1977 gelang erstmals die Synthese eines 2,2,6,6-Tetrakis(trifluormethyl)-5,6-dihydro-2H-1,3,5-oxadiazins aus Guanidinium-sulfat und Hexafluoraceton 2 im Einschlußrohr [10]. Wir entwickelten nun einen einfachen, allgemeinen Zugang zu dieser Körperklasse durch Umsetzung von Amidinen 1 [11] mit Hexafluoraceton 2 bei -20 bis 0 °C und nachfolgende Behandlung des Reaktionsgemisches mit Phosphoroxytrichlorid / Pyridin bzw. Trifluoressigsäureanhydrid / Pyridin. Nach dem gleichen Reaktionsschema erhielten wir aus Thiocarbonsäureamiden 2,2,6,6-Tetrakis(trifluormethyl)-6H-1,3,5-oxathiazine [9].



Die IR-Spektren der Verbindungen 3a - 3d ($R^2 = H$) zeigen Absorptionen im Bereich von $3450 - 3275\text{ cm}^{-1}$ für eine NH- und bei $1655 - 1640\text{ cm}^{-1}$ für eine C=N-Funktion [12]. Die Lage des Resonanzsignals für das NH-Proton erweist sich als stark lösungsmittelabhängig. In D_6 -Aceton wird das Signal bei $\delta = 8.8 - 9.7\text{ ppm}$, in Tetrachlormethan bei $\delta = 6.1\text{ ppm}$ registriert,

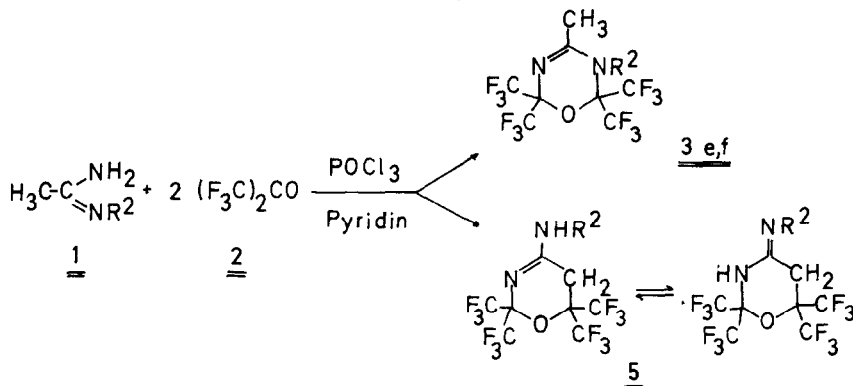
während es in Chloroform teilweise von den Aromatenprotonen verdeckt wird. Die beiden Trifluormethylgruppenpaare erscheinen im ^{19}F -NMR-Spektrum als zwei separate Signale mit Septett-Struktur ($^6J_{\text{FF}} = 3 \text{ Hz}$) [13] bei +1.6 bzw. +2.5 ppm. Dieser Befund schließt einen bezüglich der NMR-Zeitskala schnell verlaufenden Tautomerisierungsprozeß aus. In Gegenwart von Basen erfolgt spontane Koaleszenz der Signale.

Hydroxy- und Amino-Funktionen, die von Trifluormethylgruppen flankiert sind, zeigen beträchtliche Acidität [14,15]; sie sind in der Regel glatt mit Diazomethan methylierbar [16]. Die auf diesem Wege eingeführte N-Methylgruppe gibt sich im ^1H -NMR-Spektrum durch ein Signal bei $\delta = 3.1 \text{ ppm}$ zu erkennen. Aufgrund einer $^5J_{\text{HF}}$ -Kopplung von ca. 1 Hz [17] besitzt das Signal Septett-Struktur. Die $^5J_{\text{HF}}$ -Kopplung ist im ^{19}F -NMR-Spektrum in dem bei tieferem Feld liegenden Signal ($\delta = -2.9 \text{ bis } -3.4 \text{ ppm}$) wiederzufinden, das deshalb dem an C-6 gebundenen Trifluormethylgruppenpaar zugeordnet werden muß. Die beiden an C-2 plazierten Trifluormethylgruppen treten bei $\delta = +0.5 \text{ bis } +0.9 \text{ ppm}$ in Resonanz und zeigen lediglich die $^6J_{\text{FF}}$ -Kopplung.



Die Reaktion von N-aryl-substituierten Acetamidinen mit 2 führt nur noch in mittleren bis mäßigen Ausbeuten zu den entsprechenden 4-Methyl-2,2,6,6-tetrakis(trifluormethyl)-5,6-dihydro-2H-1,3,5-oxadiazinen 3e, 3f. Daneben entsteht eine zweite Verbindung, deren Abtrennung durch Säulenchromatographie gelingt. Die IR-Spektren belegen eine NH- (3370 cm^{-1}) und eine C=N-Funktion (1640 cm^{-1}) im Konkurrenzprodukt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt das Fehlen einer Methyl- und die Präsenz einer Methylengruppe an ($\delta = 2.7 \text{ ppm}$, s, br.; 2H), das ^{19}F -NMR-Spektrum beweist das Bruchstück $(\text{F}_3\text{C})_2\dot{\text{C}}-\text{O}-\dot{\text{C}}(\text{CF}_3)_2$ durch zwei bei +0.6 und -0.9 ppm zentrierte Septetts mit der charakteristischen Kopplungskonstante von $^6J_{\text{FF}} = 3 \text{ Hz}$ [13]. Damit ist die

Struktur des zweiten Produkts als 2,2,6,6-Tetrakis(trifluormethyl)-5,6-dihydro-2H-1,3-oxazin 5 erkannt.



N-Phenyl-substituierte aromatische Amidine schließlich, die sich durch wesentlich geringere Basizität von den N-unsubstituierten Amidinen unterscheiden [12], liefern selbst in Gegenwart eines großen Überschusses an Hexafluoraceton 2 bei -20°C die 5,6-Dihydro-2H-1,3,5-oxadiazine 3g - i nur noch in untergeordneter Menge (Tabelle 4). Hauptprodukte der Reaktion sind nun die lediglich ein Äquivalent Hexafluoraceton 2 enthaltenden 4,4-Bis(trifluormethyl)-3,4-dihydro-chinazoline 6, die bei der Durchführung der Reaktion im Temperaturbereich oberhalb von 0°C ausschließlich gebildet werden.

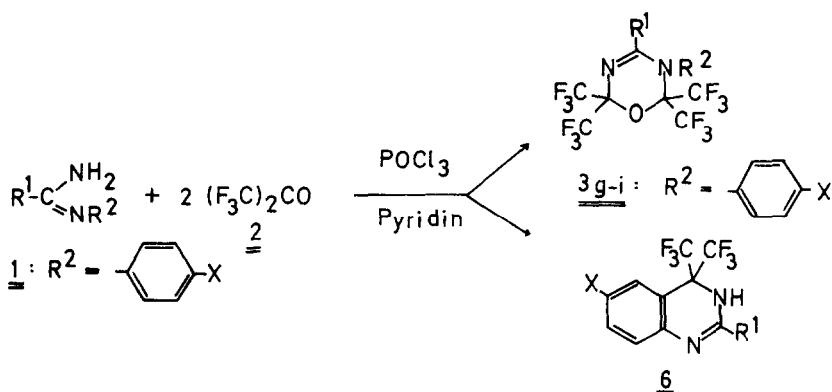
Tabelle 1. ^1H - und ^{19}F -NMR-Daten der Verbindungen 3 und 4

Verb.	R^1, R^2	^1H -NMR	^{19}F -NMR
<u>3a</u>	$\text{C}_6\text{H}_5, \text{H}$	6.11 (s, br.; 1H) ^{a)} 7.25 - 7.91 (m; 5H)	+1.6 (m; 6F) ^{b)} +2.5 (m; 6F)
<u>3b</u>	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, \text{H}$	2.39 (s; 3H) ^{a)} 6.15 (s, br.; 1H) 7.10 - 7.43 (m; 2H) 7.52 - 7.80 (m; 2H)	+1.6 (h, $J = 3 \text{ Hz}$; 6F) ^{b)} +2.5 (h, $J = 3 \text{ Hz}$; 6F)
<u>3c</u>	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4, \text{H}$	3.90 (s; 3H) ^{b)} 7.00 - 7.30 (m; 2H) 7.85 - 8.20 (m; 2H) 9.50 (s, br.; 1H)	+1.6 (h, $J = 3 \text{ Hz}$; 6F) ^{b)} +2.4 (h, $J = 3 \text{ Hz}$; 6F)

Tabelle 1 (Fortsetzung). ^1H - und ^{19}F -NMR-Daten der Verbindungen 3 und 4

Verb.	R^1, R^2	^1H -NMR	^{19}F -NMR
<u>3d</u>	$\text{p-ClC}_6\text{H}_4$, H	7.50 - 7.83 (m; 2H) ^{b)} 7.88 - 8.20 (m; 2H) 9.70 (s, br.; 1H)	+1.6 (h, $J = 3 \text{ Hz}$; 6F) ^{b)} +2.5 (h, $J = 3 \text{ Hz}$; 6F)
<u>3e</u>	CH_3 , C_6H_5	1.89 (s; 3H) ^{c)} 7.21 - 7.67 (m; 5H)	+0.8 (h, $J = 3 \text{ Hz}$; 6F) ^{c)} -4.5 (h, $J = 3 \text{ Hz}$; 6F)
<u>3f</u>	CH_3 , $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	1.89 (s; 3H) ^{c)} 2.40 (s; 3H) 7.05 - 7.47 (m; 4H)	+1.0 (h, $J = 3 \text{ Hz}$; 6F) ^{c)} -4.4 (h, $J = 3 \text{ Hz}$; 6F)
<u>3g</u>	C_6H_5 , C_6H_5	7.07 - 7.53 (m; 10H) ^{c)}	+0.4 (h, $J = 2.6 \text{ Hz}$; 6F) ^{c)} -4.3 (h, $J = 2.6 \text{ Hz}$; 6F)
<u>3h</u>	C_6H_5 , $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	2.13 (s; 3H) ^{c)} 6.85 - 7.63 (m; 9H)	+0.5 (h, $J = 2.6 \text{ Hz}$; 6F) ^{c)} -4.1 (h, $J = 2.6 \text{ Hz}$; 6F)
<u>3i</u>	$\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, C_6H_5	2.17 (s; 3H) ^{c)} 6.83 - 7.47 (m; 9H)	+0.5 (h, $J = 2.6 \text{ Hz}$; 6F) ^{c)} -4.2 (h, $J = 2.6 \text{ Hz}$; 6F)
<u>4a</u>	C_6H_5 , CH_3	3.07 (h, $J = 1.1 \text{ Hz}$; 3H) ^{c)} 7.46 (s; 5H)	+0.9 (h, $J = 2.8 \text{ Hz}$; 6F) ^{c)} -3.0 (m; 6F)
<u>4b</u>	$\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, CH_3	2.39 (s; 3H) ^{c)} 3.12 (h, $J = 1.1 \text{ Hz}$; 3H) 7.33 (s; 4H)	+0.9 (h, $J = 2.8 \text{ Hz}$; 6F) ^{c)} -2.9 (m; 6F)
<u>4c</u>	$\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, CH_3	3.12 (h, $J = 1 \text{ Hz}$; 3H) ^{c)} 3.85 (s; 3H) 6.72 - 7.10 (m; 2H) 7.25 - 7.55 (m; 2H)	+0.5 (h, $J = 2.8 \text{ Hz}$; 6F) ^{c)} -3.4 (m; 6F)
<u>4d</u>	$\text{p-ClC}_6\text{H}_4$, CH_3	3.09 (h, $J = 1 \text{ Hz}$; 3H) ^{c)} 7.40 (s; 4H)	+0.7 (h, $J = 3 \text{ Hz}$; 6F) ^{c)} -3.2 (m; 6F)

Aufnahmen in CCl_4 ^{a)}, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ^{b)} und CDCl_3 ^{c)}.



Arbeitet man das aus Amidin 1 und Hexafluoraceton 2 bestehende Reaktionsgemisch ohne Eliminierungsschritt auf, so erhält man unabhängig von der Größe des angebotenen Überschusses an 2 lediglich die [1:1]-Addukte 7. Amidine 1 ($\text{R}^2 = \text{Aryl}$) zeigen somit gleiches Reaktionsverhalten wie Carbonsäureamide, Urethane und Sulfinsäureamide, die 2 unter Bildung von N-(2,2,2-Trifluor-1-hydroxy-1-trifluormethyl-ethyl)-carbonsäureamiden [6] bzw. -sulfinsäureamiden [8] aufnehmen. Die spektroskopischen Daten einiger Vertreter der Substanzklasse 7 sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

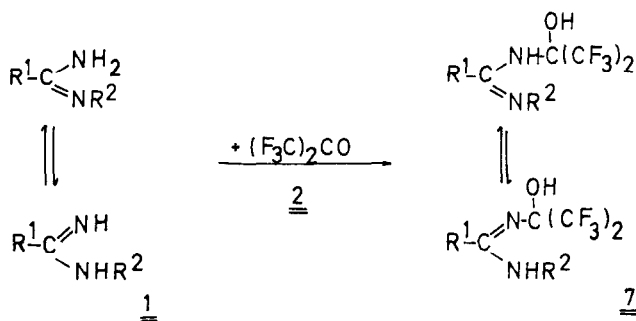


Tabelle 2. ^1H - und ^{19}F -NMR-Daten der Verbindungen 7

Verb.	R^1, R^2	^1H -NMR	^{19}F -NMR
<u>7a</u>	$\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$	7.03 (s; 4H) 6.85 - 7.56 (m; 8H) 7.76 - 7.96 (m; 2H)	+4.8 (s; 6F)

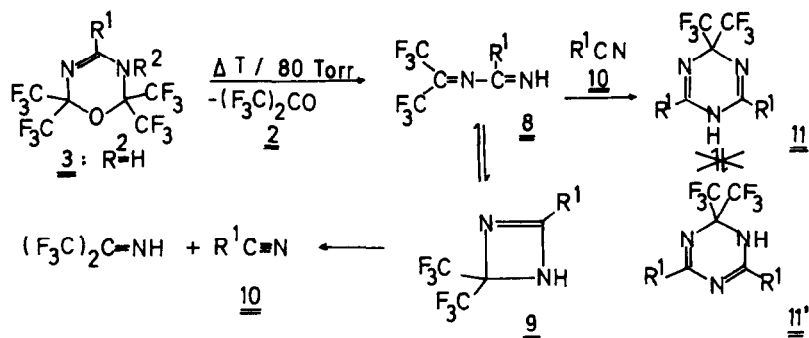
Tabelle 2 (Fortsetzung). ^1H - und ^{19}F -NMR-Daten der Verbindungen 7

Verb.	R^1, R^2	^1H -NMR	^{19}F -NMR
<u>7b</u>	C_6H_5 , $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	2.30 (s; 3H) 6.99 (s; 4H) 6.91 - 7.43 (m; 4H) 7.43 - 7.75 (m; 3H) 7.90 - 8.16 (m; 2H)	+4.8 (s; 6F)
<u>7c</u>	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, C_6H_5	2.29 (s; 3H) 6.75 (s; 4H) 6.85 - 7.52 (m; 7H) 7.72 - 7.98 (m; 2H)	+4.9 (s; 6F)

Aufnahmen in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$; die Verbindungen 7 enthalten 1 Mol H_2O .

4,4-BIS(TRIFLUORMETHYL)-1,4-DIHYDRO-1,3,5-TRIAZINE UND 2,2-BIS-(TRIFLUORMETHYL)-1,2-DIHYDRO-1,3,5-TRIAZINE

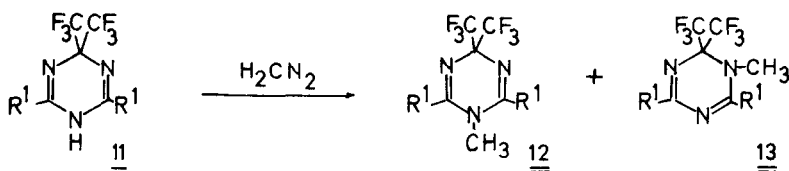
2,2,6,6-Tetrakis(trifluormethyl)-5,6-dihydro-2H-1,3,5-oxadiazine 3 erschienen uns als ideale Ausgangsverbindungen für die Erzeugung von 4,4-Bis(trifluormethyl)-1,3-diazabuta-1,3-dienen. In der Tat gelingt die Cycloeliminierung von Hexafluoraceton beim Erhitzen bereits ab $180 - 220^\circ\text{C}$. Bei der Thermolyse von 3a - d ($\text{R}^2 = \text{H}$) entstehen 4,4-Bis(trifluormethyl)-1,4-dihydro-1,3,5-triazine 11. Das 2,6-Diphenyl-Derivat 11a wurde bereits früher auf anderem Wege, nämlich durch Umsetzung von 4,4-Bis(trifluormethyl)-2,6-diphenyl-4H-1,3,5-oxadiazin mit Ammoniak im Einschlußrohr erhalten [18].



Wir erklären die Bildung der Verbindungen 11 durch eine Diels-Alder-Reaktion zwischen den durch Hexafluoraceton-Eliminierung aus 3 entstehenden 4,4-Bis(trifluormethyl)-1,3-diazabuta-1,3-dienen [19,20] und den Nitrilen 10, welche unter den Reaktionsbedingungen aus 8, wahrscheinlich über die Stufe des valenzisomeren 2,2-Bis(trifluormethyl)-2H-1,3-diazets 9, durch [2+2]-Cycloreversion hervorgehen. Für die formulierte Reaktionsfolge existieren Analogien, so liefern 4,4-Bis(trifluormethyl)-1-oxa-3-azabuta-1,3-diene [6] bei der Thermolyse ($T > 160^\circ \text{C}$) in Substanz [21] wie auch in Schwefeldioxid [18] 4,4-Bis(trifluormethyl)-4H-1,3,5-oxadiazine. 2,2-Bis(trifluormethyl)-2H-1,3-thiazete können bereits ab 140°C in 4,4-Bis(trifluormethyl)-4H-1,3,5-thiadiazine umgewandelt werden [9]. Bei der Blitzthermolyse von N-Benzoyl-benzaldimin wurden dagegen nur Benzaldehyd und Benzonitril erhalten [22]. Untersuchungen über den Fragmentierungsmechanismus stehen für den letzteren Fall noch aus.

Alternativ zu einem über die Stufe eines 2H-1,3-Diazets 9 verlaufenden [2+2] Zerfall wäre ein Fragmentierungsmechanismus, wie ihn Van der Plas [23] bei einer Reihe von Ringtransformationen formuliert, in Erwägung zu ziehen.

Die Behandlung von 11 mit Diazomethan in Ether führt zu zwei dünn-schichtchromatographisch trennbaren N-Methyl-Derivaten. Das Hauptprodukt, das jeweils den kleineren R_F -Wert besitzt, zeigt im IR-Spektrum eine Absorption im Doppelbindungsbereich bei $1670 - 1660 \text{ cm}^{-1}$, die wir einer C=N-Streckschwingung zuordnen. Die Signalarmut der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren belegt die magnetische Äquivalenz der beiden Reste R^1 . Das Resonanzsignal der N-Methyl-Protonen erscheint als scharfes Singulett bei $\delta = 3.0 \text{ ppm}$. Letzteres bedeutet, daß die Distanz zwischen den Wasserstoffatomen der N-Methylgruppe und den Fluoratomen der beiden Trifluormethylgruppen mit Sicherheit größer als fünf Bindungen ist. Diesen Fakten wird Struktur 12 gerecht.



Die in untergeordneter Menge ($<10\%$) anfallende zweite Verbindung besitzt eine langwellig verschobene $\nu\text{C}=\text{N}$ -Absorption (1620 cm^{-1}). Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt für die Reste R^1 jeweils zwei separate Signalgruppen. Überdies erscheint das Signal der N-Methylgruppe als Septett bei $\delta = 3.2\text{ ppm}$, aus dem die charakteristische $^5\text{J}_{\text{HF}}$ -Kopplungskonstante von ca. 1 Hz entnommen werden kann [17]. Diese Ergebnisse sind nur mit einer Konstitution wie sie Formel 13 wiedergibt vereinbar.

Die getroffene Strukturzuordnung erfährt durch die Daten der ^{19}F -NMR-Spektroskopie eine zusätzliche Bestätigung. Während für die Verbindungen 12 ein scharfes Singulett bei $\delta = +0.2\text{ ppm}$ für die beiden magnetisch äquivalenten Trifluormethylgruppen registriert wird, besitzt das zu tieferem Feld verschobene sechs Fluoratome repräsentierende Signal der Verbindungen 13 Quartett-Struktur ($\delta = -4.0\text{ ppm}$, $^5\text{J}_{\text{HF}} = 1\text{ Hz}$). Die Nachbarstellung der Methylgruppe zu den geminalen Trifluormethylgruppen in 13 wird auch durch eine intensive Massenlinie bei $m/e = 110$ $[\text{CF}_3\text{-C}\equiv\text{N-CH}_3]^+$ im massenspektrometrischen Zerfallsmuster bestätigt.

Die Lage der $\text{C}=\text{N}$ -Streckschwingung ($1680 - 1670\text{ cm}^{-1}$) in den Verbindungen 11, sowie die Hochfeldlage des ^{19}F -NMR-Signals ($\delta = +1.6$ bis $+1.7\text{ ppm}$) für das Trifluormethylgruppenpaar sprechen, zieht man die Daten der Verbindungen 12 und 13 als Referenzwerte heran, gegen eine Koexistenz der beiden möglichen Tautomeren 11 und 11'.

Diese anhand der IR- und NMR-Daten für 11, 12 und 13 getroffene Strukturzuordnung wird durch die Elektronenspektren (Abb. 1) voll bestätigt. In keinem der verwendeten Lösungsmittel (3-Methylpentan, Cyclohexan, Acetonitril, Ethanol bei $T = 300\text{ K}$ und $T = 100\text{ K}$) sind auch nur Spuren des Tautomeren 11' nachweisbar, d.h. in allen Lösungsmitteln ist das Tautomere 11 die energetisch bevorzugte Form. Der geringfügige Unterschied der Absorption von 11a und 12a ist auf die größere sterische Hinderung zwischen der N-Methylgruppe und den Phenylresten bei 12a zurückzuführen.

4-Alkyl- bzw. 4-Cycloalkyl-2,4,6-tris(trifluormethyl)-1,4-dihydro-1,3,5-triazine und 2-Alkyl- bzw. 2-Cycloalkyl-2,4,6-tris(trifluormethyl)-1,2-dihydro-1,3,5-triazine liegen in Deutero-Chloroform nebeneinander vor; auf Zusatz von Methanol kommt ein schnelles tautomeres Gleichgewicht in Gang [24].

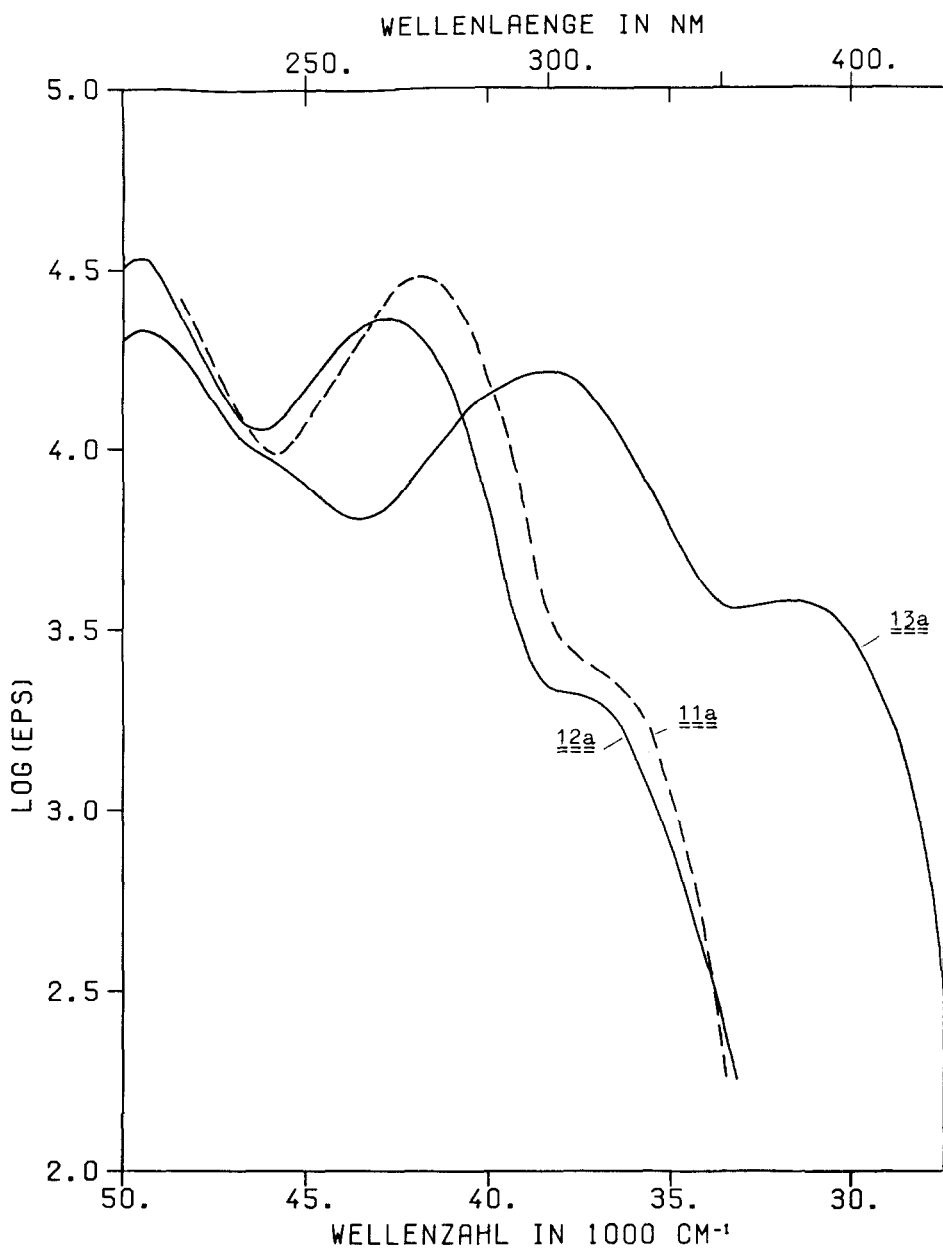
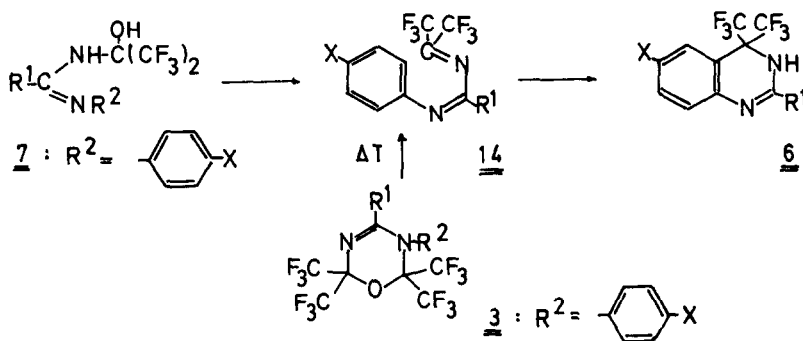


Abb. 1: UV-Spektren der Verbindungen 11a, 12a und 13a in Acetonitril bei Raumtemperatur, $c = 0.05$ mM.

4,4-BIS(TRIFLUORMETHYL)-3,4-DIHYDRO-CHINAZOLINE

Behandelt man N-(2,2,2-Trifluor-1-hydroxy-1-trifluormethyl-ethyl)-N'-aryl-amidine 7 bei -20 bis -10 °C mit Phosphoroxytrichlorid / Pyridin oder Trifluoressigsäureanhydrid / Pyridin, so erfolgt Wasserabspaltung. Die spektralen Daten der anfallenden Produkte sind jedoch nicht mit der Struktur von 1-Aryl-4,4-bis-(trifluormethyl)-1,3-diazabuta-1,3-dienen 14 vereinbar. Die IR-Spektren mit Absorptionen im Bereich von 3400 und 1640 - 1620 cm^{-1} belegen eine NH- und eine C=N-Doppelbindungs-Funktion. Die ^1H -NMR-Spektren beweisen den Verlust eines Aromatenprotons im Rest R^2 und weisen damit auf dessen Beteiligung an der Reaktion hin. Legt man die Bildung der Heterodiene 14 als Primärschritt zugrunde, so bietet sich als Folgereaktion ein elektrocyclischer Ringschluß an [25]. Das auf diesem Wege gebildete Produkt stabilisiert sich anschließend durch [1.5] H-Verschiebung [26] zum 4,4-Bis(trifluormethyl)-3,4-dihydro-chinazolin 6.

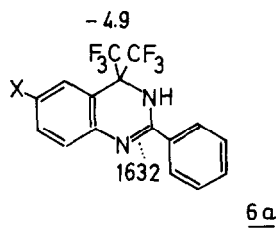
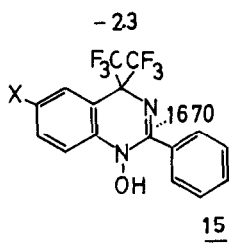


Anhand eines Vergleichs der spektroskopischen Daten der Verbindungen 6 mit denen der von uns früher synthetisierten 4,4-Bis(trifluormethyl)-1,4-dihydro-1-chinazolinole 15 [27] kann eine Konstitution im Sinne der tautomeren 4,4-Bis(trifluormethyl)-1,4-dihydro-chinazoline ausgeschlossen werden [28]. Während die Verbindungen 15 im massenspektrometrischen Zerfallschema die Retro-Diels-Alder-Reaktion $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}]^+$ [29 - 31] als dominierenden Zerfallsweg beschreiten, kann dieser für die aus 7 erhaltenen Produkte nicht gefunden werden. Charakteristische Fragmentationen von 6 sind: $[\text{M}]^+$, $[\text{M} - \text{F}]^+$, $[\text{M} - \text{CF}_3]^+$, $[\text{M} - \text{CF}_3, - \text{HCF}_3]^+$, $[\text{R}^1\text{CNH}]^+$, $[\text{R}^1\text{CN}]^+$, $[\text{XC}_6\text{H}_3\text{CN}]^+$, $[\text{R}^1]^+$, $[\text{CF}_3]^+$.

Tabelle 3. ^1H - und ^{19}F -NMR-Daten der Verbindungen 6

Verb.	R^1, X	^1H -NMR	^{19}F -NMR
<u>6a</u>	$\text{C}_6\text{H}_5, \text{H}$	6.73 - 7.83 (m; 10H) ^{a)}	-4.9 (s; 6F) ^{a)}
<u>6b</u>	$\text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$	2.34 (s; 3H) ^{a)} 6.65 - 7.90 (m; 9H)	-4.9 (s; 6F) ^{a)}
<u>6c</u>	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, \text{H}$	2.27 (s; 3H) ^{a)} 6.73 - 7.70 (m; 9H)	-4.9 (s; 6F) ^{a)}
<u>6d</u>	CH_3, H	2.13 (s; 3H) ^{b)} 6.77 - 7.70 (m; 4H) 9.43 (s; 1H)	-3.5 (s; 6F) ^{b)}
<u>6e</u>	CH_3, CH_3	2.10 (s; 3H) ^{b)} 2.30 (s; 3H) 6.84 (d, $J = 8 \text{ Hz}$; 1H) 7.21 (dd, $J = 8 \text{ Hz}, J = 1.8 \text{ Hz}$; 1H) 7.28 (m; 1H) 9.28 (s; 1H)	-3.6 (s; 6F) ^{b)}

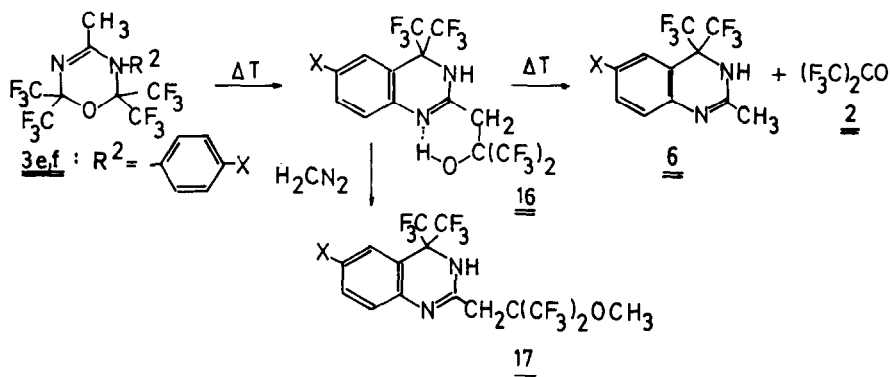
Aufnahmen in CDCl_3 ^{a)} bzw. in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ^{b)}.



Struktur 6 wird durch die UV-Absorption bestätigt: 6a (in Acetonitril bei Raumtemperatur aufgenommen) $\lambda_{\text{max}} = 313 \text{ nm}$ ($\epsilon = 4000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), $\lambda_{\text{max}} = 279 \text{ nm}$ ($\epsilon = 7000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) und $\lambda_{\text{max}} = 230 \text{ nm}$ ($\epsilon = 20000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) [32].

Beim Erhitzen der 5-Aryl-2,2,6,6-tetrakis(trifluormethyl)-5,6-dihydro-2H-1,3,5-oxadiazine 3g - i im Vakuum auf 170 - 180 °C (Badtemperatur) gelangt man ebenfalls zu 4,4-Bis(trifluormethyl)-3,4-dihydro-chinazolinen 6. Auch in diesem Falle erscheint uns die Annahme einer 1,3-Diazabuta-1,3-dien-Zwischen-

stufe zwingend. Prinzipiell zum gleichen Resultat führt die Thermolyse der 4-Methyl-Derivate 3e und 3f. Wählt man jedoch kürzere Thermolysezeiten oder senkt die Reaktionstemperatur, so gelingt die Isolierung eines [1:1]-Addukts 16 aus Hexafluoracetone 2 und 2-Methyl-3,4-dihydro-chinazolin, das bei längeren Reaktionszeiten bzw. bei Erhöhung der Temperatur quantitativ in 2 und 6 gespalten werden kann.



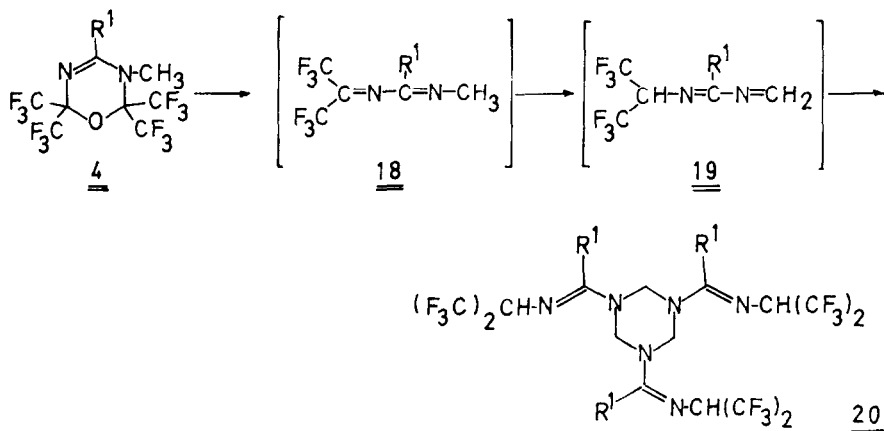
Eine entsprechende Reaktion haben wir bei der thermisch ausgelösten Ringverengung von 4-Aryl-7-diethylamino-6-methyl-2,2-bis(trifluormethyl)-4,5-dihydro-2H-1,3-dioxepin-5-onen beobachtet. Bei 130 °C wird ein [1:1]-Addukt aus Hexafluoracetone 2 und dem durch Ringverengung erzeugten 2-Aryl-5-diethylamino-4-methyl-3(2H)-furanon erhalten, das bereits ab 140 °C in seine Komponenten zerfällt [33].

Die Hydroxyl-Funktion der Verbindungen 16 ist genügend acide, um mit Diazomethan quantitativ in die O-Methylether 17 überführt werden zu können.

HEXAHYDRO-1,3,5-TRIAZINE

5-Methyl-2,2,6,6-tetrakis(trifluormethyl)-5,6-dihydro-2H-1,3,5-oxadiazine 4 verlieren ab 180 °C bei 80 Torr Hexafluoracetone. Die entstehenden kristallinen Produkte besitzen das Dreifache des Molekulargewichts des bei einem Retro-Diels-Alder-Prozeß [19,20] zu erwartenden 1,3-Diazabuta-1,3-diens 18. Die Signalarmut der ¹H-NMR-Spektren spricht für einen

symmetrischen Aufbau des Moleküls. Außer den Signalen für die Reste R^1 sind jeweils nur ein breites Signal bei $\delta = 4.9$ ppm für drei magnetisch äquivalente Methylengruppen sowie ein Septett für drei Hexafluorisopropylgruppen bei $\delta = 3.9$ ppm ($^3J_{\text{HF}} = 6.7$ Hz) zu erkennen. Ein Dublett bei $\delta = -7$ ppm im ^{19}F -NMR-Spektrum ($^3J = 6.7$ Hz) bestätigt die Präsenz der anhand der ^1H -NMR-Daten abgeleiteten drei magnetisch äquivalenten Hexafluorisopropylgruppen. Die zusätzlichen aus den Massenspektren gewonnenen Informationen lassen eine eindeutige Konstitutionszuschreibung im Sinne von Formel 20 zu. Die bei 70 eV aufgenommenen Massenspektren zeigen nachfolgend aufgeführte charakteristische Fragmentationen: $[M]^+$, $[M - F]^+$, $[M - \text{CF}_3]^+$, $[M - (\text{CF}_3)_2\text{CH}]^+$, $[M - R^1\text{C}\equiv\text{N}-\text{CH}(\text{CF}_3)_2]^+$, $[M - \text{CH}_2=\text{N}-\text{CR}^1=\text{N}-\text{CH}(\text{CF}_3)_2]^+$, $[\text{C}_9\text{H}_5\text{F}_{12}\text{N}_4\text{R}_2^1]^+$, $[\text{CH}_2=\text{N}-\text{CH}_2=\text{N}-\text{CR}^1=\text{N}-\text{CH}(\text{CF}_3)_2]^+$, $[\text{CH}_2=\text{N}-\text{CR}^1=\text{NH}-\text{CH}(\text{CF}_3)_2]^+$, $[R^1\text{C}\equiv\text{N}-\text{CH}(\text{CF}_3)_2]^+$, $[R^1\text{C}\equiv\text{NCH}_2]^+$, $[R^1\text{C}\equiv\text{NH}]^+$, $[R^1\text{C}\equiv\text{N}]^+$, $[R^1]^+$, $[\text{CF}_3]^+$.



Wir erklären die Bildung der Hexahydro-1,3,5-triazine 20 mit einer Reaktionsfolge, die eine Retro-Diels-Alder-Reaktion [19,20] (4 $\rightarrow$ 18) mit nachfolgender [1.5] H-Verschiebung [26] beinhaltet. Die auf diesem Wege gebildeten 1-(2,2,2-Trifluor-1-trifluormethyl-ethyl)-1,3-diazabuta-1,3-diene 19 unterliegen als formale Derivate des Formaldehyds unter den Reaktionsbedingungen einer Trimerisierung [34].

Über die Synthese von stabilen 4,4-Bis(trifluormethyl)-1,3-diazabuta-1,3-dienen und deren Cycloadditionsverhalten berichten wir an anderer Stelle [35].

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen. Herrn Dr. G.R. Coraor, E.I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, USA, sind wir für eine großzügige Hexafluoraceton-Spende zu Dank verpflichtet.

EXPERIMENTELLER TEIL

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

Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel 0.05 - 0.20 mm (Säulenabmessung: 50 x 2.5 cm), zur Schichtchromatographie wurden PSC-Fertigplatten (Fa. Merck, Kieselgel F₂₅₄, Glasplatten 20 x 20 cm, Schichtdicke 2 mm) verwendet.

2,2,6,6-Tetrakis(trifluormethyl)-5,6-dihydro-2H-1,3,5-oxadiazine 3

Allgemeine Vorschrift: In einem mit CO_2 -Rückflußkühler versehenen Dreihalskolben suspendiert man das betreffende Amidin 1 in Ether und leitet bei -20 bis 0°C Hexafluoraceton 2 bis zur Sättigung der Lösung ein (ca. 2.2 Moläquivalente). Danach setzt man unter intensivem Rühren bei -20°C die äquivalente Menge an Phosphoroxytrichlorid und die vierfache Menge Pyridin zu. Nach dreitägigem Stehen bei -15°C wird das Pyridinium-Salz abgetrennt und der nach Abdestillieren des Ethers verbleibende Rückstand mehrmals mit heißem Hexan extrahiert. Die Reinigung des nach Entfernung des Hexans i. Vak. anfallenden Rohprodukts erfolgt durch Umkristallisation aus wasserfreiem Hexan (Daten siehe Tab. 4).

Umsetzung von N-Phenyl-acetamidinen mit Hexafluoraceton

Allgemeine Vorschrift: Die Umsetzung der Acetamide 1 mit 2 erfolgt wie oben beschrieben. Die Trennung der anfallenden Produkte gelingt durch Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform); Elutionsfolge 3, 5.

4-Methyl-5-phenyl-2,2,6,6-tetrakis(trifluormethyl)-5,6-dihydro-2H-1,3,5-oxadiazin 3e / 4-Phenylamino-2,2,6,6-tetrakis(trifluormethyl)-5,6-dihydro-2H-1,3-oxazin 5a

Ansatz: 6.20 g (46 mmol) N-Phenyl-acetamidin, 16.60 g (100 mmol) 2, 7.05 g (46 mmol) POCl₃, 14.55 g (184 mmol) Pyridin.

1. Fraktion: Ausb. 4.60 g (22%) 3e mit Schmp. 73 °C (Daten siehe Tab. 4).

2. Fraktion: Ausb. 2.70 g (13%) 5a mit Schmp. 134 °C. - IR (KBr): 3365 (NH), 1635 cm⁻¹ (C=N). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.78 (s; 2H, CH₂), 6.81 (s, br.; 1H, NH), 7.23 - 7.75 (m; 5H). - ¹⁹F-NMR (CHCl₃): δ = +0.6 (h, J = 3 Hz; 6F), -0.9 (h, J = 3Hz; 6F).

C ₁₄ H ₈ F ₁₂ N ₂ O (448.2)	Ber. C 37.52 H 1.80 N 6.25
	Gef. C 37.70 H 2.02 N 6.07

4-Methyl-5-(p-tolyl)-2,2,6,6-tetrakis(trifluormethyl)-5,6-dihydro-2H-1,3,5-oxadiazin 3f / 4-(p-Tolylamino)-2,2,6,6-tetrakis(trifluormethyl)-5,6-dihydro-2H-1,3-oxazin 5b

Ansatz: 9.60 g (65 mmol) N-(p-Tolyl)-acetamidin, 24.90 g (150 mmol) 2, 10.00 g (65 mmol) POCl₃, 20.55 g (260 mmol) Pyridin.

1. Fraktion: Ausb. 12.00 g (40%) 3f mit Schmp. 47 °C (Daten siehe Tab. 4).

2. Fraktion: Ausb. 1.20 g (4%) 5b mit Schmp. 143 °C (aus Methanol/Wasser). - IR (KBr): 3370 (NH), 1640 cm⁻¹ (C=N). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.36 (s; 3H, CH₃), 2.72 (s; 2H, CH₂), 6.80 (s, br.; 1H, NH), 7.05 - 7.50 (m; 4H). - ¹⁹F-NMR (CHCl₃): δ = +0.6 (h, J = 3 Hz; 6F), -1.0 (h, J = 3Hz; 6F).

C ₁₅ H ₁₀ F ₁₂ N ₂ O (462.2)	Ber. C 38.98 H 2.18 N 6.06
	Gef. C 39.56 H 2.41 N 5.97

Umsetzung von N-Aryl-benzamidinen mit Hexafluoraceton

Allgemeine Vorschrift: Die Umsetzung der N-Aryl-benzamide mit 2 und die nachfolgende Wassereliminierung mit POCl₃/Pyridin wurde bei -25 bis -20 °C durchgeführt (Eluent: Chloroform); Elutionsfolge: 3, 6. (Daten für 3g - 3i siehe Tab. 4).

5-Methyl-2,2,6,6-tetrakis(trifluormethyl)-5,6-dihydro-2H-1,3,5-oxadiazine 4

Allgemeine Vorschrift: 10 mmol 3 werden bis zur bleibenden Gelbfärbung mit etherischer Diazomethan-Lösung versetzt. Nach

mehrstündigem Stehen bei Raumtemp. wird das überschüssige Diazomethan und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das anfallende Rohprodukt wird aus Hexan umkristallisiert (Daten siehe Tab. 4).

N-(2,2,2-Trifluor-1-hydroxy-1-trifluormethyl-ethyl)-amidine 7

In einer mit CO₂-Rückflußkühler versehenen Apparatur wird unter intensivem Rühren die Suspension eines Amidins 1 in Methylenchlorid mit 2 umgesetzt. Das Ende der Reaktion ist dann erreicht, wenn kein 2 mehr aufgenommen wird. Das nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. zurückbleibende kristalline Rohprodukt wird aus Chloroform umgelöst (Daten siehe Tab. 5).

4,4-Bis(trifluormethyl)-1,4-dihydro-1,3,5-triazine 11

Allgemeine Vorschrift: 10 mmol 3 ($R^2 = H$) werden unter vermindertem Druck (ca. 80 Torr) 5 - 25 Stunden auf 180 - 225 °C (Bad) erhitzt. Der Fortgang der Reaktion wird ¹⁹F-NMR-spektroskopisch verfolgt. Die anfallenden Rohprodukte werden durch Umkristallisation aus Tetrachlormethan oder durch Sublimation analysenrein erhalten.

2,6-Diphenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-1,4-dihydro-1,3,5-triazin 11a

5.10 g (11.7 mmol) 3a liefern 1.80 g (82%) 11a mit Schmp. 191 °C (aus Tetrachlormethan); Lit. Schmp. 187 - 188 °C [18]. - IR (KBr): 3420, 1680, 1620 cm⁻¹. - ¹H-NMR (D₆-Aceton): δ = 7.41 - 7.75 (m; 6H), 8.03 - 8.33 (m; 4H), 10.23 (s, br.; 1H, NH). - ¹⁹F-NMR (Aceton): δ = +1.6 (s; 6F).

C ₁₇ H ₁₁ F ₆ N ₃ (371.3)	Ber. C 55.00 H 2.99 N 11.32
	Gef. C 55.02 H 2.62 N 10.90

2,6-Di(p-tolyl)-4,4-bis(trifluormethyl)-1,4-dihydro-1,3,5-triazin 11b

4.50 g (10 mmol) 3b liefern 1.43 g (72%) 11b mit Schmp. 221 °C (aus Tetrachlormethan). - IR (KBr): 3415, 1673, 1612 cm⁻¹. - ¹H-NMR (D₆-Aceton): δ = 2.43 (s; 6H, CH₃), 7.24 - 7.53 (m; 4H), 7.87 - 8.16 (m; 4H), 10.13 (s, br.; 1H, NH). - ¹⁹F-NMR (Aceton): δ = +1.6 (s; 6F).

C ₁₉ H ₁₅ F ₆ N ₃ (399.3)	Ber. C 57.15 H 3.79 N 10.52
	Gef. C 57.14 H 3.34 N 10.47

Tabelle 4. Analysen, Schmelzpunkte, IR- und elementaranalytische Daten der Verbindungen 3 und 4

Verb. R ¹	R ²	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	IR (cm ⁻¹) in KBr	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysen		
						C	H	N
<u>2a</u>	C ₆ H ₅	48	74	3400, 1645	C ₁₃ H ₆ F ₁₂ N ₂ O (434.2)	Ber. 35.96 Gef. 36.16	1.39 1.59	6.45 6.45
<u>2b</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	36	60	3450, 1655	C ₁₄ H ₈ F ₁₂ N ₂ O (448.2)	Ber. 37.52 Gef. 37.70	1.80 1.86	6.25 6.59
<u>2c</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	73	67	3360, 3275, 1645	C ₁₄ H ₈ F ₁₂ N ₂ O ₂ (464.2)	Ber. 36.22 Gef. 36.17	1.73 1.67	6.04 6.00
<u>2d</u>	p-ClC ₆ H ₄	65	85	3445, 1655	C ₁₃ H ₅ ClF ₁₂ N ₂ O (468.6)	Ber. 33.31 Gef. 33.52	1.07 1.05	5.98 5.88
<u>2e</u>	CH ₃	22	73	1665	C ₁₄ H ₈ F ₁₂ N ₂ O (448.2)	Ber. 37.52 Gef. 37.44	1.80 1.92	6.25 6.29
<u>2f</u>	CH ₃	40	47	1645	C ₁₅ H ₁₀ F ₁₂ N ₂ O (462.2)	Ber. 38.98 Gef. 38.94	2.18 2.25	6.06 6.04
<u>2g</u>	C ₆ H ₅	6	81	1625	C ₁₉ H ₁₀ F ₁₂ N ₂ O (510.3)	Ber. 44.72 Gef. 44.62	1.97 2.24	5.49 5.40
<u>2h</u>	C ₆ H ₅	33	48	1635	C ₂₀ H ₁₂ F ₁₂ N ₂ O (524.3)	Ber. 45.82 Gef. 45.89	2.31 2.53	5.34 5.28
<u>2i</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	24	71	1623	C ₂₀ H ₁₂ F ₁₂ N ₂ O (524.3)	Ber. 45.82 Gef. 45.61	2.31 2.42	5.34 5.26

<u>4a</u>	C_6H_5	CH_3	100	60	1630	$C_{14}H_8F_{12}N_2O$ (448.2)	Ber. Gef.	37.52 37.73	1.80 1.94	6.25 6.55
<u>4b</u>	$p-CH_3C_6H_4$	CH_3	100	69	1618	$C_{15}H_{10}F_{12}N_2O$ (462.2)	Ber. Gef.	38.98 39.22	2.18 2.28	6.06 6.38
<u>4c</u>	$p-CH_3OC_6H_4$	CH_3	100	75	1622	$C_{15}H_{10}F_{12}N_2O_2$ (478.2)	Ber. Gef.	37.67 37.78	2.11 2.12	5.86 6.01
<u>4d</u>	$p-ClC_6H_4$	CH_3	100	67	1620	$C_{14}H_7ClF_{12}N_2O$ (482.7)	Ber. Gef.	34.84 35.05	1.46 1.54	5.80 5.77

Tabelle 5. Analysen, Schmelzpunkte, IR- und elementaranalytische Daten der Verbindungen I

Verb.	R^1	R^2	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	IR (cm^{-1}) in KBr	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysen		
							C	H	N
<u>7a</u>	C_6H_5	C_6H_5	94	114	3400-2300, 1660	$C_{16}H_{12}F_6N_2O \cdot H_2O$ (380.3)	Ber. 50.53 Gef. 50.46	3.71 3.56	7.37 7.11
<u>7b</u>	C_6H_5	$p-CH_3C_6H_4$	91	106	3460-2300, 1640	$C_{17}H_{14}F_6N_2O \cdot H_2O$ (394.3)	Ber. 51.78 Gef. 51.78	4.09 4.06	7.10 6.91
<u>7c</u>	$p-CH_3C_6H_4$	C_6H_5	92	128	3420, 3360- 2300, 1660- 1610	$C_{17}H_{14}F_6N_2O \cdot H_2O$ (394.3)	Ber. 51.78 Gef. 51.55	4.09 3.92	7.10 6.79

2,6-Di(p-chlorphenyl)-4,4-bis(trifluormethyl)-1,4-dihydro-1,3,5-triazin 11c

3.00 g (6.4 mmol) 3d liefern 1.15 g (81%) 11c mit Schmp. 193 °C (aus Tetrachlormethan). - IR (KBr): 3419, 1675, 1612 cm⁻¹. - ¹H-NMR (D₆-Aceton): δ = 7.28 - 7.60 (m; 4H), 7.80 - 8.13 (m; 4H), 10.30 (s, br.; 1H, NH). - ¹⁹F-NMR (Aceton): δ = +1.7 (s; 6F).

C₁₇H₉Cl₂F₆N₃ (440.2)

Ber. C 46.39 H 2.06 N 9.55

Gef. C 46.37 H 2.02 N 9.17

Umsetzung von 4,4-Bis(trifluormethyl)-1,4-dihydro-1,3,5-triazinen mit Diazomethan

Allgemeine Vorschrift: Die Verbindungen 11 werden bis zur bleibenden Gelbfärbung mit etherischer Diazomethan-Lösung versetzt. Der Verlauf des Umsatzes wird ¹⁹F-NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Auftrennung des entstehenden Produktgemisches gelingt durch Schichtchromatographie (Laufmittel: Chloroform). Die Verbindungen 12 besitzen den kleineren R_F-Wert.

1-Methyl-2,6-diphenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-1,4-dihydro-1,3,5-triazin 12a / 1-Methyl-4,6-diphenyl-2,2-bis(trifluormethyl)-1,2-dihydro-1,3,5-triazin 13a

0.30 g (0.8 mmol) 11a liefern 0.22 g (70%) 12a mit Schmp. 193 °C (aus Petrolether). - IR (KBr): 1662, 1602 cm⁻¹. - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.06 (s; 3H, NCH₃), 7.50 - 8.08 (m; 10H). - ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = +0.2 (s; 6F).

Daneben werden 0.03 (10%) 13a mit Schmp. 142 °C (aus Petrolether) erhalten. - IR (KBr): 1620, 1615 cm⁻¹. - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.18 (m; 3H, NCH₃), 7.12 - 7.72 (m; 8H), 8.08 - 8.53 (m; 2H). - ¹⁹F-NMR (CHCl₃): δ = -4.0 (m; 6F).

C₁₈H₁₃F₆N₃ (385.3)

Ber. C 56.11 H 3.40 N 10.91

12a: Gef. C 56.19 H 3.24 N 10.72

13a: Gef. C 56.43 H 3.42 N 10.33

1-Methyl-2,6-di(p-tolyl)-4,4-bis(trifluormethyl)-1,4-dihydro-1,3,5-triazin 12b / 1-Methyl-4,6-di(p-tolyl)-2,2-bis(trifluormethyl)-1,2-dihydro-1,3,5-triazin 13b

0.40 g (1 mmol) 11b liefern 0.27 g (65%) 12b mit Schmp. 190 °C (aus Hexan). - IR (KBr): 1658, 1612 cm⁻¹. -

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.40 (s; 6H, CH_3), 3.00 (s; 3H, NCH_3), 7.13 - 8.03 (m; 8H). - $^{19}\text{F-NMR}$ (CHCl_3): δ = +0.2 (s; 6F).

Daneben werden ca. 9% *) 13b erhalten. - IR (KBr): 1622, 1610 cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.38 (s; 3H, CH_3), 2.42 (s; 3H, CH_3), 3.23 (m; 3H, NCH_3), 7.03 - 7.73 (m; 6H), 8.03 - 8.32 (m; 2H). - $^{19}\text{F-NMR}$ (CHCl_3): δ = -3.9 (m; 6F).

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{N}_3$ (413.4) Ber. C 58.11 H 4.15 N 10.16

12b: Gef. C 57.69 H 3.90 N 10.07

2,6-Di(p-chlorphenyl)-1-methyl-4,4-bis(trifluormethyl)-1,4-dihydro-1,3,5-triazin 12c / 4,6-Di(p-chlorphenyl)-1-methyl-2,2-bis(trifluormethyl)-1,2-dihydro-1,3,5-triazin 13c

1.00 g (2.2 mmol) 11c liefern 0.60 g (60%) 12c mit Schmp. 220 °C (aus Petrolether). - IR (KBr): 1662, 1599 cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.01 (s; 3H, NCH_3), 7.37 - 7.86 (m; 8H). - $^{19}\text{F-NMR}$ (CHCl_3): δ = +0.2 (s; 6F).

Daneben werden 0.10 g (10%) 13c mit Schmp. 106 °C (aus Petrolether) isoliert. - IR (KBr): 1618, 1611 cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.23 (m; 3H, NCH_3), 7.22 - 7.68 (m; 6H), 8.06 - 8.43 (m; 2H). - $^{19}\text{F-NMR}$ (CHCl_3): δ = -4.0 (m; 6F).

$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{N}_3$ (454.3) Ber. C 47.60 H 2.44 N 9.25

12c: Gef. C 47.55 H 2.36 N 9.07

13c: Gef. C 48.02 H 2.28 N 8.79

4,4-Bis(trifluormethyl)-3,4-dihydro-chinazoline 6

Methode A: aus N-(2,2,2-Trifluor-1-hydroxy-1-trifluor-methyl-ethyl)-N'-aryl-amidinen 7

Allgemeine Vorschrift: 50 mmol 7 werden in 200 ml Ether gelöst und unter intensivem Rühren und Kühlen (-20 °C) gleichzeitig mit der äquimolaren Menge Phosphoroxotrichlorid (7.70 g) und der vierfachen Menge Pyridin (15.8 g) versetzt. Nach drei Tagen bei -18 °C wird auf Raumtemp. gebracht, das ausgefallene Pyridinium-trifluoracetat abgetrennt und das Lösungsmittel abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wird mehrmals mit heißem Hexan digeriert. Das nach Einengen der Hexanauszüge resultierende Rohprodukt wird durch Umkristallisation aus Hexan analysenrein erhalten.

*) Die Substanz wurde nur spektroskopisch charakterisiert.

Tabelle 6. Analysen, Schmelzpunkte, IR- und elementaranalytische Daten der Verbindungen 6

22

Verb.	R ¹	X	Ausb. (%) A B	Schmp. (°C)	IR (cm ⁻¹) in KBr	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	N
<u>6a</u>	C ₆ H ₅	H	78 98	106	3385, 1632, 1612	C ₁₆ H ₁₀ F ₆ N ₂ (344.2)	Ber. 55.82 Gef. 55.67	2.93 2.99	8.14 8.12
<u>6b</u>	C ₆ H ₅	CH ₃	83 98	178	3460, 1640, 1612	C ₁₇ H ₁₂ F ₆ N ₂ (358.3)	Ber. 56.99 Gef. 57.05	3.38 3.46	7.82 7.77
<u>6c</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	H	72 97	110	3400, 1621, 1612	C ₁₇ H ₁₂ F ₆ N ₂ (358.3)	Ber. 56.99 Gef. 56.71	3.38 3.44	7.82 7.76
<u>6d</u>	CH ₃	H	17*	188	3260, 3200, 3110, 1645, 1620	C ₁₁ H ₈ F ₆ N ₂ (282.2)	Ber. 46.82 Gef. 46.76	2.86 2.96	9.93 10.01
<u>6e</u>	CH ₃	CH ₃	27**	218	3245, 3180, 3080, 1630, 1610	C ₁₂ H ₁₀ F ₆ N ₂ (296.2)	Ber. 48.66 Gef. 48.52	3.40 3.55	9.46 9.37

*) nach 1-stündigem Erhitzen auf 180 - 200 °C, Vakuum von 100 Torr auf 15 Torr langsam steigend.

**) nach 25-stündigem Erhitzen (Temperatur langsam von 140 auf 185 °C steigend) / 80 Torr.

Methode B: aus 5-Aryl-2,2,6,6-tetrakis(trifluormethyl)-5,6-dihydro-2H-1,3,5-oxadiazinen 3

Allgemeine Vorschrift: 5 mmol 3 ($R^2 = \text{Aryl}$) werden unter vermindertem Druck (15 Torr) auf 170 - 180 °C (Bad) erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Reinigung der Rohprodukte erfolgt durch Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform) oder durch Umkristallisation aus Tetrachlormethan. (Daten siehe Tab. 6).

Thermolyse von 4-Methyl-2,2,6,6-tetrakis(trifluormethyl)-5,6-dihydro-2H-1,3,5-oxadiazinen

2-(3,3,3-Trifluor-2-hydroxy-2-trifluormethyl-propyl)-4,4-bis(trifluormethyl)-3,4-dihydro-chinazolin 16a / 2-Methyl-4,4-bis(trifluormethyl)-3,4-dihydro-chinazolin 6d

Erhitzt man 1.60 g (3.6 mmol) 3e 1 Stunde lang unter vermindertem Druck (80 Torr) auf 180 - 200 °C (Bad), so erhält man zwei säulenchromatographisch (Eluent: Chloroform) trennbare Produkte.

1. Fraktion: Ausb. 1.02 g (64%) 16a mit Schmp. 184 °C (aus Tetrachlormethan). - IR (KBr): 3320, 1650, 1620 cm^{-1} . - ^1H -NMR (D_6 -Aceton): δ = 3.25 (s; 2H, CH_2), 7.08 - 7.90 (m; 4H), 9.15 (s, br.; 1H, NH), 10.48 (s, br.; 1H, OH). - ^{19}F -NMR (Aceton): δ = +0.7 (s; 6F), -3.1 (s; 6F).

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}$ (448.2)	Ber. C 37.52	H 1.86	N 6.25
	Gef. C 37.67	H 1.85	N 6.30

2. Fraktion: Ausb. 0.18 g (17%) 6d mit Schmp. 188 °C (aus Hexan). (Daten siehe Tab. 6).

2-(3,3,3-Trifluor-2-hydroxy-2-trifluormethyl-propyl)-6-methyl-4,4-bis(trifluormethyl)-3,4-dihydro-chinazolin 16b / 2,6-Dimethyl-4,4-bis(trifluormethyl)-3,4-dihydro-chinazolin 6e

Erhitzt man 3.00 g (6.5 mmol) 3f 25 Stunden auf 140 - 185 °C (Bad) bei 80 Torr, so erhält man zwei säulenchromatographisch trennbare Produkte.

1. Fraktion: Ausb. 1.60 g (53%) 16b mit Schmp. 202 °C (aus Tetrachlormethan). - IR (KBr): 3320, 1648, 1620 cm^{-1} . - ^1H -NMR (D_6 -Aceton): δ = 2.40 (s; 3H, CH_3), 3.20 (s; 2H, CH_2), 7.03 (d, J = 8.5 Hz; 1H), 7.38 (d, J = 8.5 Hz; 1H), 7.41 (m;

1H), 9.15 (s, br.; 1H, NH), 10.23 (s, br.; 1H, OH). - ^{19}F -NMR (Aceton): $\delta = +0.7$ (s; 6F), -3.2 (s; 6F).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}$ (462.2)	Ber. C 38.98 H 2.18 N 6.06
	Gef. C 38.85 H 2.37 N 6.01

2. Fraktion: Ausb. 0.48 g (27%) 6e mit Schmp. 218 °C (aus Tetrachlormethan). (Daten siehe Tab. 6).

2-(3,3,3-Trifluor-2-methoxy-2-trifluormethyl-propyl)-6-methyl-4,4-bis(trifluormethyl)-3,4-dihydro-chinazolin 17a

0.45 g (1 mmol) 16b werden mit einem Überschuß an Diazomethan in Ether bei 0 °C behandelt. Der Fortgang der Reaktion wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt. Ausb. 0.47 g (98%) 17a mit Schmp. 128 °C (aus Methanol/Wasser). - IR (KBr): 3450, 1656, 1611, 1505 cm^{-1} . - ^1H -NMR (D_6 -Aceton): $\delta = 2.34$ (s; 3H, CH_3), 3.22 (s; 2H, CH_2), 3.84 (h, $J = 1$ Hz; 3H, OCH_3), 7.01 (d, $J = 8.5$ Hz; 1H), 7.32 (dd, $J = 8.5$ Hz, $J = 2$ Hz; 1H), 7.38 (m; 1H), 9.39 (s, br.; 1H, NH). ^{19}F -NMR (Aceton): $\delta = -3.6$ (s; 6F), -5.1 (s, br.; 6F).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}$ (476.3)	Ber. C 40.35 H 2.54 N 5.88
	Gef. C 40.16 H 2.45 N 5.76

Thermolyse von 5-Methyl-2,2,6,6-tetrakis(trifluormethyl)-5,6-dihydro-2H-1,3,5-oxadiazinen 4

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Die Verbindungen 4 werden in Substanz auf 180 - 200 °C bei 80 Torr erhitzt. Der Verlauf der Reaktion wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt. Zur Reinigung werden die anfallenden Rohprodukte aus Hexan umkristallisiert.

1,3,5-Tris[4,4,4-trifluor-1-phenyl-3-trifluormethyl-(2-aza-1-butenyl)]-hexahydro-1,3,5-triazin 20a

5.00 g (11.2 mmol) 4a liefern 1.90 g (60%) 20a mit Schmp. 157 °C (aus Hexan). - IR (KBr): 1625, 1610, 1598 cm^{-1} . - ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.91$ (h, $J = 6.7$ Hz; 3H, $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$), 4.93 (s, br., 6H, CH_2), 7.00 - 7.35 (m; 6H), 7.35 - 7.71 (m; 9H). - ^{19}F -NMR (CHCl_3): $\delta = -7.1$ (d, $J = 6.7$ Hz; 18F).

$\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{F}_{18}\text{N}_6$ (846.6)	Ber. C 46.82 H 2.86 N 9.93
	Gef. C 46.75 H 3.05 N 9.80

1,3,5-Tris[4,4,4-trifluor-1-(p-tolyl)-3-trifluormethyl-(2-aza-1-butenyl)]-hexahydro-1,3,5-triazin 20b

5.00 g (10.8 mmol) 4b liefern 2.05 g (64%) 20b mit Schmp. 138 °C (aus Hexan). - IR (KBr): 1625, 1615, 1600 cm⁻¹. - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.39 (s; 9H, CH₃), 3.94 (h, J = 6.6 Hz; 3H, CH(CF₃)₂), 4.86 (s, br.; 6H, CH₂), 6.86 - 7.14 (m; 6H), 7.14 - 7.42 (m; 6H). - ¹⁹F-NMR (CHCl₃): δ = -7.0 (d, J = 6.6 Hz; 18F).

C₃₆H₃₀F₁₈N₆ (888.7)

Ber. C 48.66 H 3.40 N 9.46

Gef. C 48.54 H 3.69 N 9.37

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Lora-Tamayo und J.L. Sato, in 1,4-Cycloaddition Reactions, J. Hamer Ed., Academic Press, New York, 1967, 179.
- 2 a) R. Faragher und T.L. Gilchrist, J.C.S. Chem. Comm. 1976, 581. - b) R. Faragher und T.L. Gilchrist, J.C.S. Perkin I 1979, 249. - c) S. Sommer, Angew. Chem. 89, 59 (1977); Angew. Chem. internat. Edit. 16, 58 (1977) sowie dort zitierte Lit.
- 3 a) C. Grundmann, G. Weisse und S. Seide, Liebigs Ann. Chem. 577, 77 (1952). - b) R. Richter und H. Ulrich, Chem. Ber. 103, 3525 (1970). - c) I. Matsuda, S. Yamamoto und Y. Ishii, J.C.S. Perkin I 1976, 1523 und 1528. - d) K. Burger und S. Penninger, Synthesis 1978, 526. - e) S. Penninger, Dissertation Techn. Universität München, 1978.
- 4 a) K. Burger, W. Thenn, R. Rauh, H. Schickaneder und A. Gieren, Chem. Ber. 108, 1460 (1975). - b) K. Burger, F. Hein, C. Zettl und H. Schickaneder, Chem. Ber. im Druck. - c) T. Wagner-Jauregg, Synthesis 1976, 349; Lit.-Zusammenfassung siehe dort.
- 5 a) K. Burger, G. Dirnsteiner und J. Fehn, Liebigs Ann. Chem. 747, 45 (1971). - b) K. Burger und A. Meffert, Liebigs Ann. Chem. 1975, 316 sowie frühere Arbeiten dieser Reihe.
- 6 W. Steglich, K. Burger, M. Dürr und E. Burgis, Chem. Ber. 107, 1488 (1974).
- 7 K. Burger, H. Schickaneder, W. Thenn, G. Ebner und C. Zettl, Liebigs Ann. Chem. 1976, 2156 sowie frühere Arbeiten dieser Reihe.

- 8 K. Burger, J. Albanbauer, F. Käfig und S. Penninger, Liebigs Ann. Chem. 1977, 624.
- 9 K. Burger, R. Ottlinger und J. Albanbauer, Chem. Ber. 110, 2114 (1977).
- 10 A.V. Davydov und I.L. Knunyants, Zh. Vses. Khim. Obshch. 22, 358 (1977); Chem. Abstr. 87, 135267j (1977).
- 11 Zur Frage der Tautomerie bei Amidinen siehe: a) D.C. Prevorsek, J. Phys. Chem. 66, 769 (1962). - b) H.U. Sieveking und W. Lüttke, Liebigs Ann. Chem. 1977, 189 und dort zitierte Lit.
- 12 G. Häfelinger, The Chemistry of Amidines and Imidates, S. Patai Ed., Interscience London, 1975, 43.
- 13 W.J. Middleton, D. Metzger, K.B. Cunningham und C.G. Krespan, J. Heterocycl. Chem. 7, 1045 (1970).
- 14 I.L. Knunyants, T.-Y. Chen und N.P. Gambaryan, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 1960, 686; Chem. Abstr. 54, 22484h (1960).
- 15 C.G. Krespan und W.J. Middleton, Fluorine Chem. Rev., Vol. 1, P. Tarrant Ed., E. Arnold, London, 1967, 145.
- 16 R. Gompper, Adv. in Heterocycl. Chem. 2, 245 (1963).
- 17 J.W. Emsley, J. Feeney und H.L. Sutcliffe, High Resolution NMR Spectroscopy, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, 1966, 875.
- 18 N.P. Gambaryan und Y.V. Zeifman, Izvest. Akad. Nauk SSSR, 1969, 2059; Chem. Abstr. 72, 12661 (1970).
- 19 H. Wollweber, Diels-Alder-Reaktion, Thieme, Stuttgart, 1972, 152 und dort zitierte Lit.
- 20 J.L. Ripoll, A. Rouessac und F. Rouessac, Tetrahedron 34, 19 (1978).
- 21 K. Burger, unveröffentl. Versuche 1967/68.
- 22 G. Wentrup und W. Reichen, Helv. Chim. Acta 59, 2615 (1976).
- 23 H.C. van der Plas, H. Jongejan und A. Koudijs, J. Heterocycl. Chem. 15, 485 (1978).
- 24 Y. Kobayashi, A. Ohsawa und M. Honda, Chem. Pharm. Bull. 21, 1583 (1973).
- 25 Elektrocyclische Reaktionen siehe: G. Maier, Valenzisomeri-

- sierungen, Verlag Chemie, Weinheim, 1972 und dort zitierte Lit.
- 26 C.W. Spangler, Chem. Rev. 76, 187 (1976) und dort zitierte Lit.
- 27 K. Burger, K. Einhellig, W.-D. Roth und E. Daltrozzo, Chem. Ber. 110, 605 (1977).
- 28 W.L.F. Armarego, J. Chem. Soc. 1961, 2697.
- 29 S. Meyerson, J.D. McCollum und P.N. Rylander, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1401 (1961).
- 30 K. Biemann, Angew. Chem. 74, 102 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 98 (1962).
- 31 H. Budzikiewicz, J.I. Brauman und C. Djerassi, Tetrahedron 21, 1855 (1965).
- 32 J.G. Smith und J.M. Sheepy, J. Heterocycl. Chem. 12, 231 (1975).
- 33 K. Burger und A. Meffert, Liebigs Ann. Chem. 1978, 1052.
- 34 S. Dayagi und Y. Degani, The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond, S. Patai, Ed., Interscience, London, 1970, 66 und dort zitierte Literatur.
- 35 K. Burger und S. Penninger, Publikation in Vorbereitung.