

Wolfgang Steglich und Volkhard Austel

Reaktionen von  $\alpha$ -Aminosäuren mit Trifluoressigsäureanhydrid, I

## 4<sup>1</sup>-Substituierte 2-Trifluormethyl-4-trifluoracetylmethylen-oxazolidone-(5) und Umwandlungsprodukte

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 13. September 1966)

Bei der Reaktion von  $\alpha$ -Aminosäuren mit Trifluoressigsäureanhydrid entstehen durch Trifluoracetylierung der primär gebildeten 2-Trifluormethyl-pseudooxazolone-(5) am  $\alpha$ -C-Atom der Seitenkette 4<sup>1</sup>-substituierte 2-Trifluormethyl-4-trifluoracetylmethylen-oxazolidone-(5) (2, 8, 9) sowie deren Enol-trifluoracetate (3, 6). Ihre Strukturen werden an Hand der spektroskopischen Daten und chemischen Reaktionen diskutiert. Für ihre Bildung wird ein Enaminmechanismus vorgeschlagen, wobei in einem Fall nebeneinander *O*- und *C*-Trifluoracetylierung eines Enaminoketons eintritt.

$\alpha$ -Aminosäuren ergeben mit Trifluoressigsäureanhydrid je nach den angewandten Molverhältnissen *N*-Trifluoracetyl-aminosäuren<sup>1)</sup> oder 2-Trifluormethyl-pseudooxazolone-(5)<sup>2,3)</sup>. Eine Ausnahme bildet das Glycin, bei dem anstatt des Pseudooxazolons *N*-Trifluoracetyl-glycin-anhydrid entsteht<sup>4)</sup>.

Wird bei der Reaktion ein größerer Überschuß an Trifluoressigsäureanhydrid verwendet, so erhält man an Stelle der Pseudooxazolone höhersiedende Produkte, die je nach Art der eingesetzten Aminosäure und den Reaktionsbedingungen verschiedenen Verbindungstypen angehören können.

In der vorliegenden Mitteilung soll über Verbindungen berichtet werden, die einen am Stickstoff nicht acylierten Oxazolidon-(5)-Ring enthalten. Ihre einfachsten Vertreter entstehen aus Alanin, dessen Reaktionsprodukte mit Trifluoressigsäureanhydrid zunächst etwas ausführlicher besprochen werden sollen.

### A. Reaktionsprodukte des Alanins

Erhitzt man Alanin mit 3–4 Mol Trifluoressigsäureanhydrid in einer Bombe auf 60°, so erhält man eine im Wasserstrahlvak. destillierbare Verbindung vom Schmp. 61°. Auf Grund von Analyse und spektroskopischen Daten ergibt sich für sie die Konstitution 1.

1) F. Weygand und E. Csendes, *Angew. Chem.* **64**, 136 (1952).

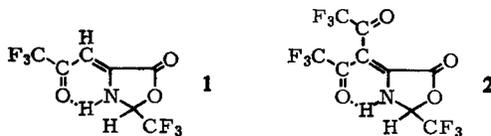
2) F. Weygand und U. Glöckler, *Chem. Ber.* **89**, 653 (1956); F. Weygand, W. Steglich, D. Mayer und W. von Philipsborn, *ebenda* **97**, 2023 (1964).

3) F. Weygand, W. Steglich und H. Tanner, *Liebigs Ann. Chem.* **658**, 128 (1962).

4) F. Weygand und E. Leising, *Chem. Ber.* **87**, 248 (1954).

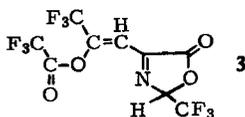
Die drei Protonen erscheinen im PMR-Spektrum (in  $\text{CCl}_4$ )<sup>5)</sup> als Quartett bei  $\delta = 5.91$  ( $J = 3.2$  Hz;  $\text{CH}-\text{CF}_3$ ) und Singulets bei  $\delta = 6.24$  (Vinylproton) und  $\delta = 10.32$  (verbreitert; NH). Der hohe  $\delta$ -Wert des NH-Protons spricht für eine Wasserstoffbrückenbindung zum Trifluoracetylrest<sup>6)</sup>. Entsprechend liegt die Bande für den Trifluoracetylrest im IR-Spektrum (KBr) bei 1669/cm, einem ohne Wasserstoffbrückenbindung nicht erklärbar tiefen Wert. Auch die übrigen Banden bei 2320, 1818 und 1592/cm stehen mit Struktur 1 im Einklang. Charakteristisch für das vinyloge Amidsystem ist das intensive UV-Maximum bei 312 m $\mu$  ( $\epsilon = 11300$  in *n*-Hexan).

Bei längerem Erhitzen von Alanin mit Trifluoressigsäureanhydrid auf 90° entsteht ein weiteres Produkt, das auch aus 1 und Trifluoressigsäureanhydrid in Gegenwart größerer Mengen Trifluoressigsäure erhalten werden kann. Die Verbindung vom Schmp. 122° unterscheidet sich nach Analyse und Massenspektrum von 1 dadurch, daß ein Proton durch einen weiteren Trifluoracetylrest ersetzt ist. Da nach dem IR-Spektrum eine NH-Gruppe vorhanden sein muß, im PMR-Spektrum (in  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) aber nur das charakteristische  $\text{CH}-\text{CF}_3$ -Quartett auftritt, kann der zusätzliche Trifluoracetylrest nur an die Stelle des Vinylprotons von 1 getreten sein. Damit ergibt sich für die Verbindung die Struktur 2.



Im Carbonylbereich ist neben dem intramolekular wasserstoffbrückengebundenen  $\text{CF}_3\text{CO}$ -Rest (1664/cm) eine zusätzliche Bande für die freie  $\text{CF}_3\text{CO}$ -Gruppe bei 1733/cm sichtbar. Alle anderen Banden sowie das UV-Maximum stimmen mit denen von 1 gut überein.

Bei fast allen Umsetzungen von Alanin mit überschüssigem Trifluoressigsäureanhydrid entsteht eine brechreizerregende, im Hochvak. ohne Zersetzung destillierbare Flüssigkeit als Nebenprodukt. In guter Ausbeute erhält man sie aus 1 mit Trifluoressigsäureanhydrid. Die Verbindung ist mit 2 isomer, zeigt aber ein vollkommen anderes IR-Spektrum. Im CO-Bereich tritt nur eine sehr intensive Bande bei 1810/cm auf, weitere starke Banden zwischen 1800 und 1500/cm fehlen ebenso wie Schwingungen im NH-Bereich. Im PMR-Spektrum (in  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) ist neben dem  $\text{CH}-\text{CF}_3$ -Quartett ( $\delta = 6.39$ ;  $J = 3.6$  Hz) ein Vinylproton bei  $\delta = 7.17$  zu erkennen. Das gleichzeitige Verschwinden der NH- und  $\text{CF}_3\text{CO}$ -Gruppen bei der Trifluoracetylierung von 1 läßt sich nur erklären, wenn die Verbindung die Struktur 3 besitzt.

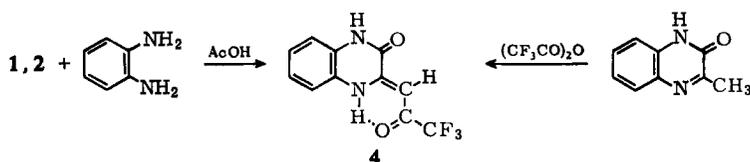


<sup>5)</sup> Alle PMR-Spektren wurden mit einem Varian-A-60-Gerät aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  sind in ppm gegen Tetramethylsilan ( $\delta = 0.00$ ) angegeben, die Kopplungskonstanten  $J$  in Hz. Die relativen Intensitäten sind in eckigen Klammern beigefügt

<sup>6)</sup> G. O. Dudek und R. H. Holm, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 2691 (1962).

Die Enolesterbande fällt mit der Lactonbande im IR-Spektrum zusammen. Beim Behandeln mit Wasser oder Alkoholen tritt rasch Rückbildung von **1** ein.

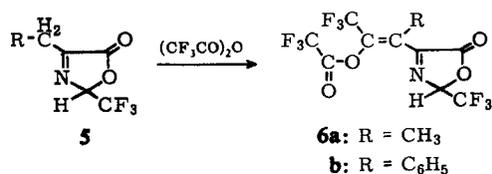
Die Strukturen von **1** und **2** können auch noch auf chemischem Wege bewiesen werden. Bei der Reaktion dieser Verbindungen mit *o*-Phenyldiamin in Eisessig kristallisiert nach kurzer Zeit das Chinoxalinderivat **4** aus. Dabei wird im Falle von **2** ein Trifluoracetylrest abgespalten.



**4** kann auch durch Umsetzung von 2-Oxo-3-methyl-1,2-dihydro-chinoxalin mit Trifluoressigsäureanhydrid dargestellt werden.

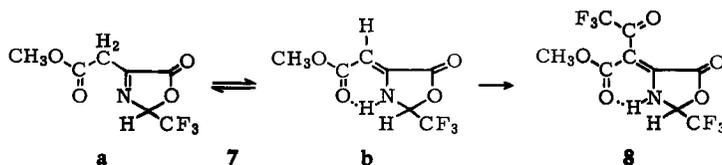
## B. Reaktionsprodukte weiterer Aminosäuren

Ganz analoge Verbindungen wie aus Alanin können auch aus anderen Aminosäuren erhalten werden, wenn sie in  $\beta$ -Stellung unverzweigt sind und keine störenden funktionellen Gruppen enthalten. Die direkte Umsetzung mit Trifluoressigsäureanhydrid führt hierbei aber meist zu schwer trennbaren Gemischen, so daß man besser von den leicht zugänglichen Pseudooxazolonen<sup>2,3)</sup> **5** ausgeht und diese erneut mit Trifluoressigsäureanhydrid in der Bombe erhitzt. Dabei entstehen Verbindungen des Typs **6**, die in ihren spektroskopischen und chemischen Eigenschaften weitgehend mit der beim Alanin beschriebenen Verbindung **3** übereinstimmen.



Die Eigenschaften und Spektren der dargestellten Verbindungen sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

Im Gegensatz dazu liefert das 2-Trifluormethyl-4-methoxycarbonylmethyl-pseudo-oxazolone-(5) (**7a**)<sup>3)</sup> schon bei mehrtägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur mit Trifluoressigsäureanhydrid fast quantitativ das Trifluoracetylderivat **8**, das, ähnlich wie **2**, auch unter schärferen Bedingungen nicht in den Enolester verwandelt werden kann.



Tab. 1. 2-Trifluormethyl-4-[3.3.3-trifluor-2-trifluoracetoxy-propenyl]-pseudo-oxazolone-(5) **3** und **6**

Verbin- dung	% Ausb. (Methode*)	Sdp. bzw. Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
				C	H	N
<b>3</b>	70 (a)	Sdp. <sub>0,3</sub> 45°	C <sub>9</sub> H <sub>2</sub> F <sub>9</sub> NO <sub>4</sub> (359.1)	Ber. 30.10 Gef. 30.01	0.56 0.72	3.90 3.99
<b>6a</b>	46 (b)	Schmp. 66°	C <sub>10</sub> H <sub>4</sub> F <sub>9</sub> NO <sub>4</sub> (373.2)	Ber. 32.19 Gef. 31.98	1.08 1.19	3.76 3.87
<b>6b</b>	33 (b) 58 (c)	Schmp. 116–118°	C <sub>15</sub> H <sub>6</sub> F <sub>9</sub> NO <sub>4</sub> (435.2)	Ber. 41.39 Gef. 41.62	1.39 1.43	3.22 3.25

\*) Methoden: a aus **1**, b aus Pseudooxazolone und Trifluoressigsäureanhydrid in der Wärme, c wie b, aber bei Raumtemperatur.

Tab. 2. UV-, IR- und PMR-Spektren der 2-Trifluormethyl-4-[3.3.3-trifluor-2-trifluoracetoxy-propenyl]-pseudooxazolone-(5) **3** und **6**<sup>7)</sup>

Verbin- dung	UV (n-Hexan) $\lambda_{\max}$ in m $\mu$ ( $\epsilon$ )	IR $\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	PMR $\delta$ (ppm)
<b>3</b>	235 (4000)	1811 ss (Film) 1689 m 1622 m	6.39 (q, $J = 3.6$ Hz) [1] (TFE) 7.17 (s) [1]
<b>6a</b>	246 (3000)	1818 ss (CCl <sub>4</sub> ) 1745 m	6.36 (q, $J = 3.8$ Hz) [1] (TFE) 2.48 (q, $J = 1.6$ Hz) [3]
<b>6b</b>	kein deutliches Maximum	1821 ss (CCl <sub>4</sub> ) 1739 m 1629 m	6.20 (q, $J = 3.9$ Hz) [1] (CDCl <sub>3</sub> ) 7.40 (s) [5]

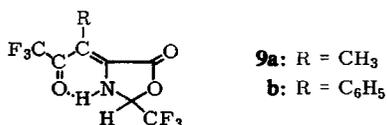
Wie bereits *Tanner*<sup>8)</sup> feststellte, steht das Pseudooxazolone **7a** mit der Enaminform **7b** im Gleichgewicht. Sie kann leicht an dem intensiven UV-Maximum bei 290 m $\mu$  (in n-Hexan) und den IR-Banden bei 3360 und 1685/cm (in CCl<sub>4</sub>) erkannt werden. Eine quantitative Auswertung des PMR-Spektrums ergab, daß sowohl in Substanz als auch in Trifluoressigsäure 45% als Enamin vorliegen. Anscheinend reicht der Energiegewinn bei der Ausbildung des vinylogenen Urethansystems in **7b** noch nicht aus, die Pseudooxazoloneform völlig zu verdrängen. Im Gegensatz dazu liegt Verbindung **1** ausschließlich in der Enaminform vor.

Da das langwellige UV-Maximum von **8** bei 294 m $\mu$  besser mit dem von **7b** (290 m $\mu$ ) übereinstimmt als mit dem von **1** und **2** (312 m $\mu$ ) und das IR-Spektrum mehr für das Vorliegen eines freien CF<sub>3</sub>CO-Restes (1727/cm) und einer wasserstoffbrückengebundenen Estergruppe (1681/cm) spricht als umgekehrt, schlagen wir die angegebene Struktur vor.

Aus den Enolestern vom Typ **6** können durch Behandeln mit Alkoholen leicht die sonst nicht rein darstellbaren 41-substituierten 2-Trifluormethyl-4-trifluoracetyl-methylen-oxazolidone-(5) (**9**) erhalten werden.

<sup>7)</sup> Die IR-Spektren wurden mit einem Gerät Modell 21 von Perkin-Elmer aufgenommen, die UV-Spektren mit einem Beckman DK 2. Für die Angabe der Bandenintensität wurden die üblichen Abkürzungen verwendet.

<sup>8)</sup> *H. Tanner*, Diplomarb., Techn. Hochschule München 1961.



Ihre Eigenschaften und spektroskopischen Daten können aus den Tabellen 3 und 4 entnommen werden.

Tab. 3. 2-Trifluormethyl-4-trifluoroacetylmethylen-oxazolidone-(5) **1**, **9**, **8** und **2**

Verbin- dung	% Ausb. (Methode *)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
				C	H	N
<b>1</b>	60 (a)	61°	C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> F <sub>6</sub> NO <sub>3</sub> (263.1)	Ber. 31.97	1.15	5.33
	80 (b)			Gef. 32.16	1.19	5.18
<b>9a</b>	72 (b)	66–68°	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> F <sub>6</sub> NO <sub>3</sub> (277.1)	Ber. 34.67	1.82	5.06
				Gef. 34.53	1.85	5.13
<b>9b</b>	70 (b)	114–116°	C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> F <sub>6</sub> NO <sub>3</sub> (339.2)	Ber. 46.03	2.08	4.13
				Gef. 45.99	2.07	4.16
<b>8</b>	79 (c)	105–107°	C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> F <sub>6</sub> NO <sub>5</sub> (321.2)	Ber. 33.66	1.58	4.36
				Gef. 33.56	1.81	4.34
<b>2</b>	28 (a)	122°	C <sub>9</sub> H <sub>2</sub> F <sub>9</sub> NO <sub>4</sub> (359.1)	Ber. 30.10	0.56	3.90
				Gef. 30.26	0.85	3.75

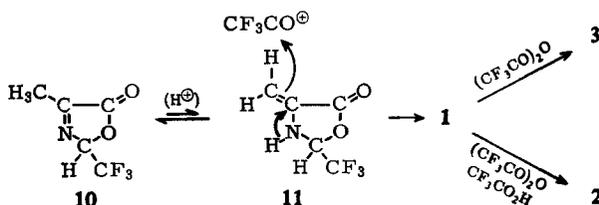
\*) Methoden: a aus der Aminosäure, b aus dem Enolester mit Alkohol, c aus dem Pseudooxazolone.

Tab. 4. UV-, IR- und PMR-Spektren der 2-Trifluormethyl-4-trifluoroacetylmethylen-oxazolidone-(5) **1**, **9**, **8** und **2**

Verbin- dung	UV(n-Hexan) $\lambda_{\max}$ in m $\mu$ ( $\epsilon$ )	IR $\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	PMR $\delta$ (ppm)		
<b>1</b>	312 (11300)	3230 s (KBr)	6.07 (q, $J = 3.2$ Hz) [1] (TFE)		
		1818 s	6.41 (s) [1]		
		1669 ss			
		1592 ss			
		3322 m (CHCl <sub>3</sub> )	5.91 (q, $J = 3.2$ Hz) [1] (CCl <sub>4</sub> )		
		1825 ss	6.24 (s) [1]		
<b>9a</b>	337 (13000)	1689 s	10.32 (s) [1]		
		1610 ss			
		3268 m (CHCl <sub>3</sub> )	5.85 (q, $J = 3.0$ Hz) [1] (CDCl <sub>3</sub> )		
		1805 ss	2.36 (dq, $J_1 = 1.8$ Hz, $J_2 = 0.8$ Hz) [3]		
		1667 s			
		1575 ss	10.36 (s) [1]		
<b>9b</b>	328 (14000)	3268 m (CHCl <sub>3</sub> )	5.70 (q, $J = 3.0$ Hz) [1] (CDCl <sub>3</sub> )		
		1821 ss	7.32 (m) [5]		
		1664 s	10.54 (s) [1]		
		1572 ss			
		<b>8</b>	294 (8000) 240 (13000)	3226 m (KBr)	6.12 (q, $J = 3.0$ Hz) [1] (TFE)
				1838 s	4.02 (s) [3]
1727 s					
1681 s					
1600 s					
1603 s					
<b>2</b>	312 (6400)	3240 m (KBr)	6.24 (q, $J = 3.0$ Hz) [1] (TFE)		
		1825 s			
		1733 s			
		1664 s			
		1603 s			
		1603 s			

### C. Zum Mechanismus

Bei der Umsetzung von Aminosäuren mit überschüssigem Trifluoressigsäureanhydrid entstehen in allen Fällen zunächst die Pseudooxazolone-(5), die dann mehr oder weniger schnell weiter trifluoracetyliert werden. Dies wird durch die Tatsache bewiesen, daß man die beobachteten Produkte auch aus den Pseudooxazolonen mit Trifluoressigsäureanhydrid erhalten kann. Verfolgt man die Umsetzung von *N*-Trifluoracetyl-alanin mit Trifluoressigsäureanhydrid bei Raumtemperatur mit Hilfe des PMR-Spektrums, so treten nach den Signalen des 4-Methyl-2-trifluormethyl-pseudooxazolons-(5) (10) diejenigen von 1 und 3 auf<sup>9)</sup>. Es ist anzunehmen, daß das Pseudooxazon im sauren Reaktionsmedium in geringem Maße mit der Enaminform 11 im Gleichgewicht steht<sup>10)</sup>, die dann in üblicher Weise zu 1 C-trifluoracetyliert wird.



Die Enaminreaktivität von 11 wird durch den Einfluß der konjugierten Lacton-Carbonylgruppe und die Verminderung der Basizität des Stickstoffs durch die CF<sub>3</sub>-Gruppe stark herabgesetzt. Interessanterweise kann 1 je nach den Reaktionsbedingungen sowohl am Sauerstoff als auch am Kohlenstoff des Enaminoketon-Systems weiter trifluoracetyliert werden.

Dabei verhindert ein Trifluoressigsäurezusatz die völlige Umwandlung von 1 in 3, so daß die langsamere verlaufende C-Trifluoracetylierung stattfinden kann. Da sowohl 2 als auch 3 beim Erhitzen mit Trifluoressigsäure wieder in 1 zurückverwandelt werden, stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den Verbindungen ein, das vom Trifluoressigsäure/Trifluoressigsäureanhydrid-Verhältnis abhängt. Eine direkte Umlagerung von 2 in 3 gelang weder beim Erhitzen noch durch Belichten.

In der Literatur wurde bisher die Bildung von *O*-<sup>11)</sup> und *C*-Acylierungsprodukten<sup>12)</sup> aus Enaminoketonen beschrieben, ohne daß dabei bei ein und derselben Reaktion beide Produkte beobachtet werden konnten.

Eine *N*-Trifluoracetylierung des Enamins 11 konnte trotz vieler Versuche nicht nachgewiesen werden.

Herrn Professor Dr. F. Weygand danken wir für die großzügige Förderung der Arbeit. Fräulein E. Durchholz sei für die Aufnahme der PMR-Spektren, Herrn A. Richter für die Mikroanalysen gedankt.

<sup>9)</sup> D. Mayer, Dissertat., Techn. Hochschule München 1965.

<sup>10)</sup> Beim Fehlen eines elektronenanziehenden Substituenten in  $\alpha$ -Stellung der Seitenkette ist die Konzentration der Enaminform bei 2-Trifluormethyl-4-alkyl-pseudooxazolonen-(5) so gering, daß sie nicht im PMR-Spektrum nachgewiesen werden kann.

<sup>11)</sup> S. Hünig und E. Lücke, Chem. Ber. **92**, 652 (1959); S. Hünig und W. Lendle, ebenda **93**, 909, (1960); G. H. Alt und A. J. Speziale, J. org. Chemistry **29**, 794 (1964); R. Helmers, Acta chem. scand. **19**, 2139 (1965); G. H. Alt, J. org. Chemistry **31**, 2384 (1966).

<sup>12)</sup> G. H. Alt und A. J. Speziale, J. org. Chemistry **29**, 798 (1964).

## Beschreibung der Versuche

1. *2-Trifluormethyl-4-trifluoracetylmethylen-oxazolidon-(5)* (**1**): 2.5 g DL-Alanin in 17 ccm Trifluoressigsäureanhydrid (TFEA) wurden 120 Stdn. in einer Bombe auf 60° erhitzt. Nach Abdestillieren von TFEA und TFE i. Vak. wurde der ölige Rückstand unter Eiskühlung und Schütteln mit 10 ccm Methanol versetzt und 20 Min. bei Raumtemperatur stehengelassen. Das Methanol wurde i. Vak. entfernt, und der Rückstand bei 12 Torr fraktioniert. Das Produkt ging bei 90–105° über und kristallisierte bereits in der Vorlage. Aus Äther/Petroläther 4.5 g (60%), derbe Kristalle vom Schmp. 61°.

2. *2-Trifluormethyl-4-[bis-trifluoracetyl-methylen]-oxazolidon-(5)* (**2**)

a) 1.0 g Alanin wurde mit 10 ccm TFEA in einer Bombe 110 Stdn. auf 94° erhitzt. TFEA und TFE wurden i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Toluol versetzt. Nach kurzer Zeit trat Kristallisation ein, die durch Abkühlen vervollständigt wurde. Das Produkt wurde abgesaugt und mit kaltem Toluol gewaschen. 0.85 g, Schmp. 120°.

Das Filtrat wurde i. Vak. vom Toluol befreit und nach Vakuumdest. mit 4 ccm TFEA und 3 ccm TFE wie oben beschrieben umgesetzt. Dabei wurden nochmals 0.3 g Produkt erhalten. Gesamtausb. 1.15 g (28%); zur Analyse aus CCl<sub>4</sub> umkristallisiert, Schmp. 122°.

b) 0.5 g **1** wurden mit 1 ccm TFEA und 3 ccm TFE 110 Stdn. in einer Bombe auf 94° erhitzt. Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches wurde mit Hilfe des PMR-Spektrums abgeschätzt: etwa 50% **1**, 35% **2** und 15% **3**. Wurde nur TFEA verwendet, so entstand unter den gleichen Bedingungen fast ausschließlich **3** neben Spuren von **1** und **2**.

3. *2-Trifluormethyl-4-[3.3.3-trifluor-2-trifluoracetoxy-propenyl]-pseudooxazolon-(5)* (**3**): 5.0 g **1** wurden mit 10 ccm TFEA in einer Bombe 6 Stdn. auf 90° erhitzt. Nach Entfernen von TFEA und TFE bei 12 Torr wurde der Rückstand an der Ölpumpe fraktioniert. Das Produkt ging als brechreizerregend riechendes Öl bei 45°/0.3 Torr über. Ausb. 4.8 g (70%).

4. *2-Trifluormethyl-4-[3.3.3-trifluor-2-trifluoracetoxy-1-methyl-propenyl]-pseudooxazolon-(5)* (**6a**): 15.0 g *2-Trifluormethyl-4-äthyl-pseudooxazolon-(5)* (**5**, R = CH<sub>3</sub>)<sup>2</sup> und 70 ccm TFEA wurden in einer Bombe 70 Stdn. auf 90° erhitzt. Beim Abdestillieren von TFEA und TFE i. Vak. kristallisierte das Produkt aus. Aus CCl<sub>4</sub> Ausb. 14.4 g (46%), farblose Nadeln vom Schmp. 66°.

5. *2-Trifluormethyl-4-[3.3.3-trifluor-2-trifluoracetoxy-1-phenyl-propenyl]-pseudooxazolon-(5)* (**6b**): 5.0 g *2-Trifluormethyl-4-benzyl-pseudooxazolon-(5)* (**5**, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>3</sup> und 30 ccm TFEA wurden in einer Bombe 63 Stdn. auf 80° erhitzt. Das Produkt kristallisierte beim Abkühlen aus, wurde abfiltriert und aus CCl<sub>4</sub> umkristallisiert. Ausb. 3.0 g (33%), Schmp. 116–118°. Die Ausb. erhöhte sich auf 58%, wenn das Pseudooxazolon mit 40 ccm TFEA 6 Monate bei Raumtemperatur stehengelassen wurde.

6. *2-Trifluormethyl-4-[1-trifluoracetyl-äthyliden]-oxazolidon-(5)* (**9a**): 3.0 g **6a** wurden unter Eiskühlung mit 6 ccm Methanol versetzt und 2 Min. bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach Entfernen des Methanols i. Vak. kristallisierte der Rückstand und wurde aus CCl<sub>4</sub> oder Äther/Petroläther umkristallisiert. Ausb. 1.6 g (72%), Schmp. 66–68°.

7. *2-Trifluormethyl-4-[ $\alpha$ -trifluoracetyl-benzyliden]-oxazolidon-(5)* (**9b**): Aus 1.1 g **6b** wurden nach 2 Min. Kochen in 4 ccm Äthanol wie beim vorigen Beispiel 0.60 g (70%) erhalten. Blättchen vom Schmp. 114–116° (aus CCl<sub>4</sub>).

8. *2-Trifluormethyl-4-[trifluoracetyl-methoxycarbonyl-methylen]-oxazolidon-(5)* (**8**): 8.6 g *2-Trifluormethyl-4-methoxycarbonylmethyl-pseudooxazolon-(5)* (**7**)<sup>3,13</sup> wurden in 30 ccm TFEA eine Woche stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung ergab 9.7 g (79%), Blättchen vom Schmp. 105–107° (aus CCl<sub>4</sub>).

## 9. 2-Oxo-3-trifluoracetylmethylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin (4)

a) 0.27 g **1** und 0.12 g *o*-Phenylendiamin wurden unter Erwärmen in 10 ccm Eisessig gelöst und über Nacht im Eisschrank aufbewahrt. Die gelben Kristalle wurden abgesaugt und mit wenig Eisessig gewaschen. Ausb. 0.16 g (61%), Schmp. 301° (Zers.).

IR (KBr): 3390 (w), 3100 (m), 3050 (m), 1684 (s), 1675 (ss), 1603–1597 (s), 1555–1545/cm (s).

UV (Äthanol):  $\lambda_{\max}$  434 ( $\epsilon = 19000$ ), 408 (22000), 386 (13500), 367 (Schulter, 6000), 263 (7000), 223 m $\mu$  (27000).

C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (256.2) Ber. C 51.57 H 2.73 N 10.92 Gef. C 51.61 H 2.58 N 10.84

Analog konnte die Verbindung auch aus **2** erhalten werden.

b) 0.3 g 2-Oxo-3-methyl-1.2-dihydro-chinoxalin wurden in 0.3 ccm TFEA in einer Bombe 50 Stdn. auf 95° erhitzt. Das Produkt wurde aus Eisessig/Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.17 g (33%). Die Verbindung war in jeder Hinsicht identisch mit dem unter a) erhaltenen Produkt. Durch kurzes Erwärmen in *n* NaOH wurde 2-Oxo-3-methyl-1.2-dihydro-chinoxalin zurückerhalten.

<sup>13</sup> PMR-Spektrum (in TFE): **7a**,  $\delta = 6.37$  (Nonett,  $J_{H,H} = 2.1$  Hz,  $J_{H,F} = 4.0$  Hz) [1];  $\delta = 4.00$  (d,  $J_{H,H} = 2.1$  Hz) [2];  $\delta = 3.88$  (s) [3]. **7b**,  $\delta = 5.95$  (q,  $J_{H,F} = 3.2$  Hz) [1];  $\delta = 5.67$  (s) [1];  $\delta = 8.57$  (verbreitetes s) [1];  $\delta = 3.88$  (s) [3].

[383/66]