

Reaktionen 4,4-Bis(trifluormethyl)-substituierter Heterodiene mit Alkinen

Teil 1:

Reaktionen von 4,4-Bis(trifluormethyl)-1-oxa-3-azabuta-1,3-dienen mit Alkinen

Reactions of 4,4-Bis(trifluoromethyl) Substituted Heterodienes with Alkynes

Part 1:

Reactions of 4,4-Bis(trifluoromethyl)-1-oxa-3-azabuta-1,3-dienes with Alkynes

Klaus Burger*, Norbert Sewald, Erasmus Huber und Ralph Ottlinger

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

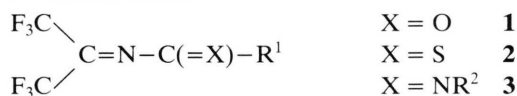
Z. Naturforsch. **44b**, 1298–1312 (1989); eingegangen am 16. Mai 1989

4,4-Bis(trifluoromethyl) Substituted Heterodienes, Alkynes

4,4-Bis(trifluoromethyl) substituted 1-oxa-3-azabuta-1,3-dienes (**1**) and alkynes react to give open-chain trifluoromethyl substituted N-propargylic amides (**4**), 4H-1,3-oxazines (**5**) and 2-oxazolines (**6**, **7**), respectively. The selectivity of the reaction can be controlled effectively by the reaction conditions used.

Einleitung

Die systematische Betrachtung der Reaktionsmöglichkeiten von Hetero-1,3-dienen mit Alkinen läßt präparative Möglichkeiten erkennen, die bislang kaum oder gar nicht genutzt wurden. Heterodiene des Typs **1–3** [1–3]

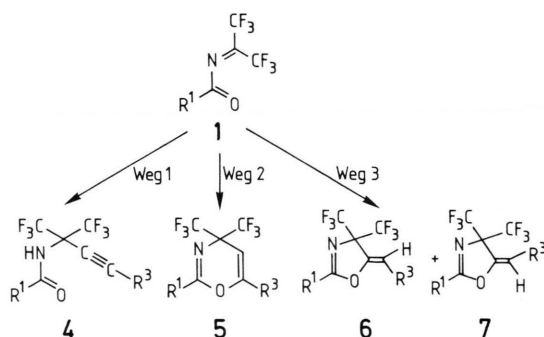


können formal als 1,4-dipolare Spezies betrachtet werden. Sie besitzen an einem Terminus ein ausgeprägtes elektrophiles, am anderen ein nucleophiles Zentrum. Alkine sind ebenfalls ambidente Spezies; sie können sowohl als Nucleophile als auch als Elektrophile fungieren. Entsprechend vielfältig ist die Chemie bei der Umsetzung beider Verbindungsklassen miteinander.

Prinzipiell sollten durch Umsetzung von Heterodienen des Typs **1** mit Alkinen drei Produktklassen zugänglich sein:

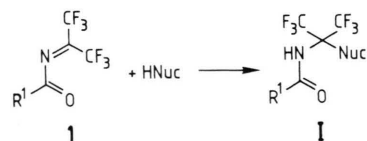
1. N-Propargylamide (**4**) durch Aza-Michael-Addition der Alkine an die Hetero-1,3-diene
2. 4H-1,3-Oxazine (**5**) durch [4+2]-Cycloaddition der Alkine an die Hetero-1,3-diene
3. 2-Oxazoline (**6**) und (**7**) durch eine Mehrstufenreaktion von terminalen Alkinen mit Hetero-1,3-

dienen, wobei nur ein Skelettatom des Alkins in das neugebildete Ringsystem eingeht.



1. Aza-Michael-Additionen

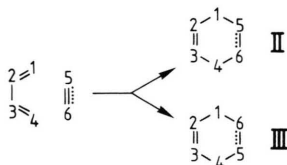
Hetero-1,3-diene des Typs **1–3** weisen eine ausgeprägte Ladungsalternanz auf. Die Skelettatome 1 und 3 haben nucleophile Eigenschaften, während die Positionen 2 und vor allem 4 elektrophile Zentren darstellen. Nucleophile werden bevorzugt an die Skelettposition 4, Binucleophile an 4 und 2 addiert [4]. Letzterer Prozeß führt somit zu Ringsystemen. In dieser Arbeit beschränken wir uns ausschließlich auf Reaktionen von C-Nucleophilen vom Typ der terminalen Alkine.



* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Burger.

2. Cycloadditionsreaktionen unter vollständigem Einbau des Dien- und des Dienophilskeletts in das neugebildete Ringsystem

1,3-Diene und Hetero-1,3-diene reagieren mit Mehrfachbindungssystemen bevorzugt nach dem Schema der [4+2]-Cycloaddition (Diels-Alder-Reaktion) [5–9]. Alle Skelettatome des Diens und des Dienophils gehen als Skelettatome in das neugebildete Ringsystem ein. Dabei muß die Bildung regioisomerer Produkte (**II**, **III**) in Betracht gezogen werden [9].



Elektronenarme 1,3-Diene und Hetero-1,3-diene addieren bevorzugt elektronenreiche Dienophile in konzertierter und/oder mehrstufiger Reaktion [5–9]. [4+2]-Cycloadditionsreaktionen von elektronenarmen Dienophilen an elektronenarme 1,3-Diene bzw. Hetero-1,3-diene sind dagegen bislang kaum beschrieben [10–12]. Voraussetzung für die Realisierung derartiger Cycloadditionsprozesse sind ein stark polares bzw. polarisierbares Hetero-1,3-dien und Dienophil. Die Heterodiene **1–3** scheinen für diesen Reaktionstyp besonders geeignet zu sein [9b].

3. Cyclisierungsreaktionen unter partiellem Einbau des Dienophilskeletts in das neugebildete Ringsystem

Beispiele für Fünfringsynthesen mit Alkinen und 1,3-Dienen oder Hetero-1,3-dienen, bei denen das Diensystem vollständig, vom Dienophil jedoch nur ein Skelettatom in das neugebildete Ringsystem eingebaut wird, sind rar [13, 14]. Voraussetzung für die Verwirklichung dieses Reaktionstyps ist ein nucleophiler Angriff des Diens auf das Dienophil, d. h. das Dien muß ein terminales Heteroatom, das Dienophil eine elektronenarme Mehrfachbindung besitzen. Der primär gebildete 1,x-Dipol (**IV**) unterliegt einer

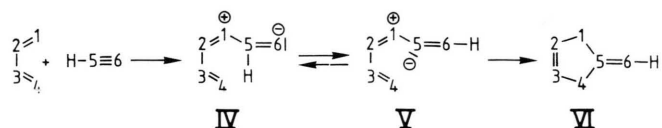
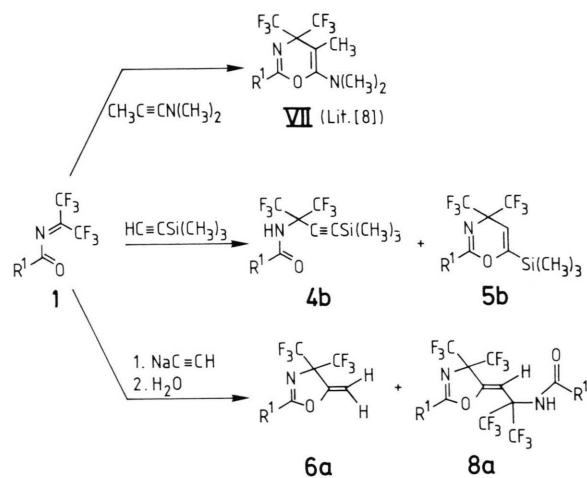
prototropen Umlagerung und anschließend einer 1,5-Elektrocyclisierung [13–15].

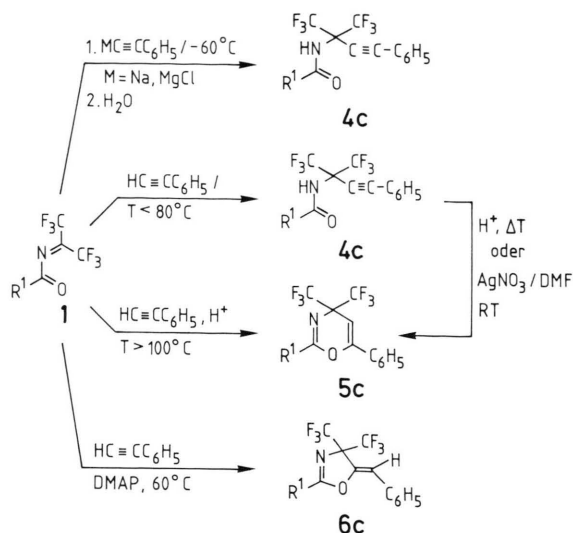
Dieses Reaktionsschema stellt ein neues Synthesekonzept für Fünfringheterocyclen dar. Im Falle des Einsatzes von 1-Alkinen als Dienophile ist mit dem Aufbau des Fünfringsystems die Einführung einer exocyclischen CC-Doppelbindung verbunden. 5-Alkyliden-2-oxazoline sind von potentiell pharmakologischem Interesse [16]. Bisher sind jedoch für diese Substanzklasse nur Synthesen aus 5(4H)-Oxazolonen [16] durch Wittig-Reaktion oder aus N-Propargylamiden beschrieben [17–20].

Es ist zu vermuten, daß vom Diels-Alder-Konzept abweichende Reaktionsschemata gerade bei Heterodienen, häufiger als bisher angenommen, realisiert werden, so daß eine Reihe von Strukturzuordnungen überprüft werden müssen [21].

Ergebnisse und Diskussion

Wir fanden nun, daß die Selektivität der Reaktion der Heterodiene **1** mit Alkinen sehr effektiv durch die Wahl des Heterodiens, des Alkins und der Reaktionsbedingungen (z. B. Temperatur, Zusatz von „Promotoren“ wie 4-Dimethylaminopyridin, Verwendung von Metallalkynylen anstelle der Alkine *etc.*) steuerbar ist.





Die Heterodiene **1** reagieren mit dem relativ elektronenreichen Trimethylsilylacetylen bei Raumtemperatur selbst nach zwanzig Tagen im Einschlußrohr nicht. Zwanzigtägiges Erhitzen im Einschlußrohr auf $100^\circ C$ führt zu einem Gemisch, das aus dem Aza-Michael-Addukt **4b** und dem 4H-1,3-Oxazin **5b** besteht.

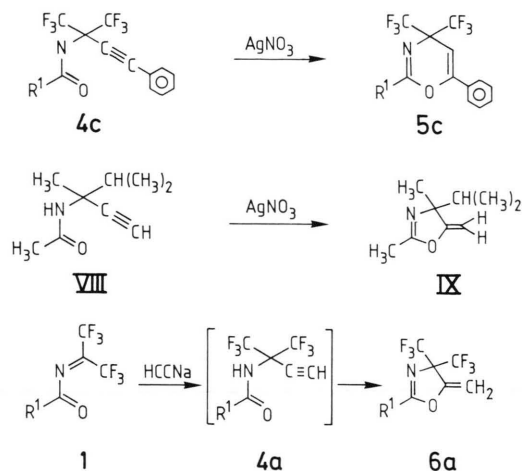
Bei der Reaktion mit dem im Vergleich dazu elektronenärmeren Phenylacetylen werden bei Temperaturen $< 80^\circ C$ ausschließlich die Aza-Michael-Addukte **4c** gebildet. Die Nucleophilie des terminalen Sauerstoffatoms des Hetero-1,3-diens **1** reicht offensichtlich nicht aus, um das CC-Dreifachbindungssystem anzugreifen.

Setzt man Metallalkinyile wie z. B. Natriumphenylacetylid oder Phenylacetylenylmagnesiumbromid bei $-50^\circ C$ mit den Heterodienen **1** um, so fallen in Minutenfrist ausschließlich die offenkettigen Produkte **4** an. Die Verbindungen **4** besitzen erhebliches synthetisches Potential [22]. Mit dem Natriumsalz des Acetylen $NaC \equiv CH$ wird jedoch, selbst bei $-70^\circ C$, sofort das 5-Methylen-2-oxazolin (**6a**) gebildet. Als Nebenprodukt fällt das [2:1]-Addukt **8a** an.

Bei Temperaturen $> 80^\circ C$ unterliegen die offenkettigen Produkte **4c** einem Ringschluß zu 4H-1,3-Oxazinen **5c**. Nach der Klassifikation von Baldwin handelt es sich hierbei um einen begünstigten 6-endo-dig-Prozeß [23]. Die Reaktion wird bereits durch Spuren von Säure katalysiert [4c, 13]. Bei Zugabe katalytischer Mengen von Silbernitrat erfolgt der Ringschluß **4c** \rightarrow **5c** bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Stunden glatt. In der Literatur ist

ein Silbernitrat-katalysierter Ringschluß der Systeme (**VIII**) zu 2-Oxazolin (**IX**) beschrieben [17], der im Falle der Verbindungen **4a** jedoch bereits ohne Katalyse unter den Darstellungsbedingungen beobachtet wird.

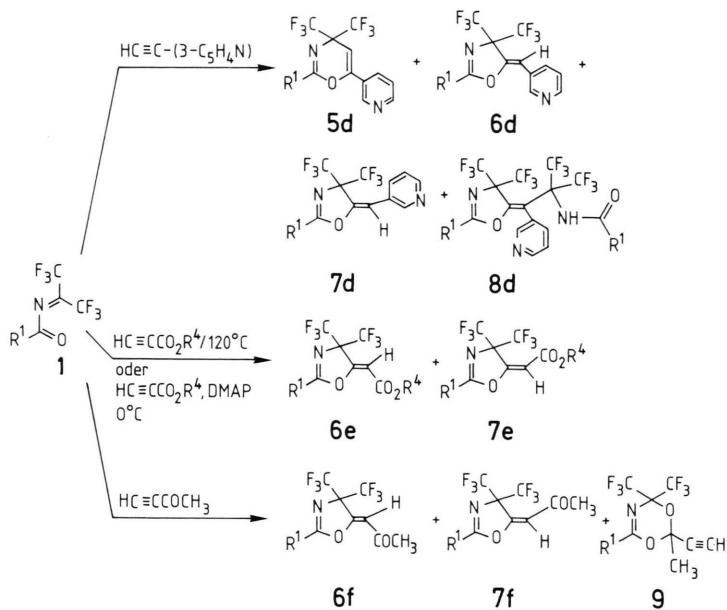
Die Protonen- bzw. Lewisäuren-katalysierten Ringschlußreaktionen stellen intramolekulare elektrophile Additionen an die Acetylenfunktion dar. Daher entstehen jeweils die Produkte, welche sich vom stabilsten intermediär auftretenden Vinylkation ableiten (Markownikow-Orientierung).



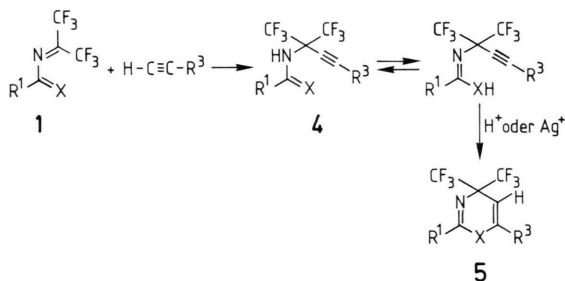
In Gegenwart äquimolarer Mengen an 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) entstehen aus den 1-Oxa-3-azabuta-1,3-dienen (**1**) und Phenylacetylen bei $80^\circ C$ binnen weniger Stunden quantitativ die Z-konfigurierten 2-Oxazoline (**6**).

Die Bildung der 2-Oxazoline (**6**) wird beim Übergang zu elektronenärmeren terminalen Alkinen wie 3-Pyridinylacetylen und Propiolsäureestern deutlich bevorzugt. Auch hier erhöht der Zusatz von 4-Dimethylaminopyridin die Reaktionsgeschwindigkeit dramatisch; die Reaktion läuft dann selbst unter Eiskühlung binnen weniger Minuten ab. Die Produkte sind nun ausschließlich die konfigurationsisomeren Fünfringheterocyclen **6** und **7**. Mit dem noch elektronenärmeren Butinon wird allerdings als Hauptprodukt das [4+2]-Cycloaddukt **9** der Carbonylfunktion des Butinons an das Heterodien erhalten.

Mechanistisch lassen sich die experimentellen Befunde dadurch erklären, daß offensichtlich zwei Reaktionsabläufe miteinander konkurrieren: Die [4+2]-Cycloaddition über die Stufe der Aza-Micha-

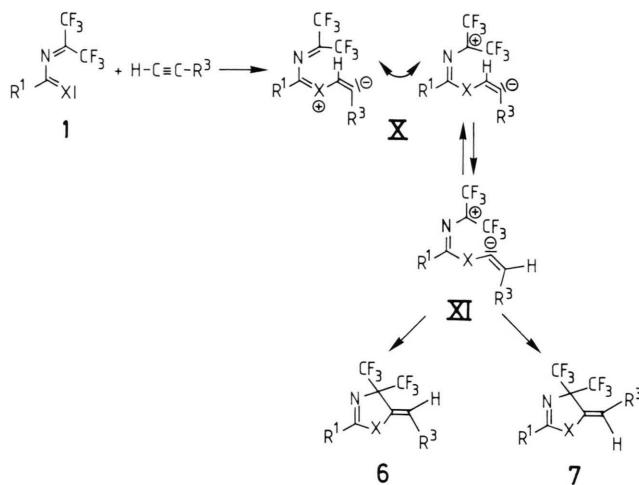


el-Addukte **4**, die unter entsprechenden Reaktionsbedingungen einem Ringschluß nach dem Baldwin-Schema [23] 6-endo-dig zu den 4H-1,3-Oxazinen (**5**) unterliegen.



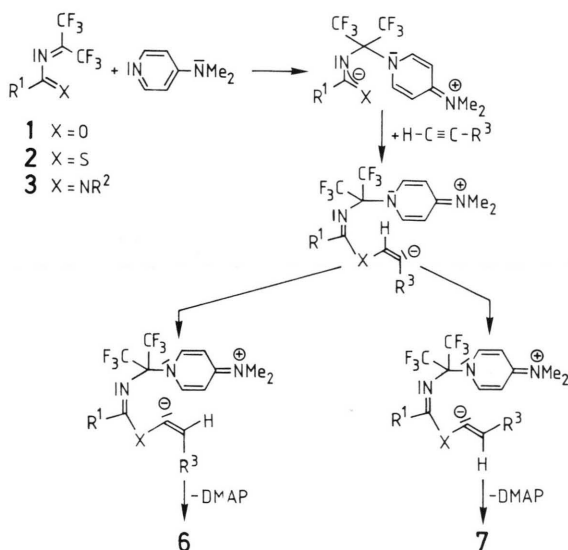
Alternativ dazu wird die Bildung der 2-Oxazoline (**6**) und (**7**) durch einen nucleophilen Angriff des terminalen Heteroatoms des Heterodiens auf das elektronenarme Alkin eingeleitet. Dabei wird die Stufe eines 1,x-Dipols (**X**) durchlaufen, der eine prototrope Umlagerung zum 1,5-Dipol (**XI**) erfährt. Dieser reagiert im Rahmen einer 1,5-Electrocyclisierung zum Fünfringheterocyclus [13]. Die Entstehung des [2:1]-Adduktes **8** bei der Umsetzung von **1** mit 3-Pyridylacetylen oder Natriumacetylid stützt den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus und belegt den

Umlagerungsschritt vom 1,x-Dipol (**X**) zum 1,5-Dipol (**XI**) auf dem Weg zu den 2-Oxazolen.



Die Tendenz zur Bildung von Fünfringheterocyclen steigt einerseits mit der Elektrophilie der Alkin-Komponente, andererseits mit der Nucleophilie des terminalen Heteroatoms im Heterodien [24, 25]. Sehr elektronenreiche terminale Alkine bilden nur [4+2]-Cycloaddukte, sehr elektronenarme 1-Alkine nur Fünfringe.

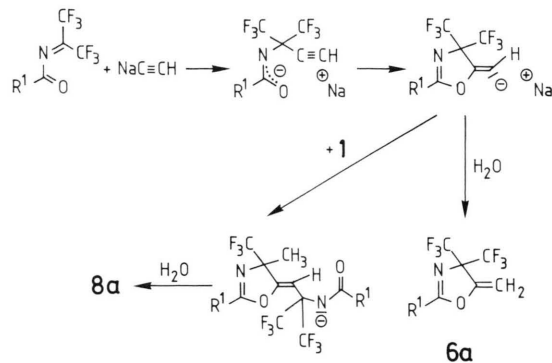
Der Zusatz von 4-Dimethylaminopyridin bewirkt eine reversible Blockierung der elektrophilen Position 4 in den Heterodienen **1–3** und steigert gleichzeitig die nucleophile Kapazität des Heteroatoms in Position 1, da nun durch Ladungstrennung die Elektronendichte an diesem Atom erhöht wird. Dies kommt in einer beträchtlichen Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit zum Ausdruck. Nun wird auch das thermodynamisch benachteiligte E-Isomer **7** gebildet, was für eine kinetische Reaktionskontrolle spricht. In keinem Falle konnte bisher, nach Zusatz von 4-Dimethylaminopyridin, bei der Reaktion von 4,4-Bis(trifluormethyl)-1-oxa-3-azabuta-1,3-dienen (**1**) mit terminalen Alkinen ein [4+2]-Cycloaddukt isoliert werden.



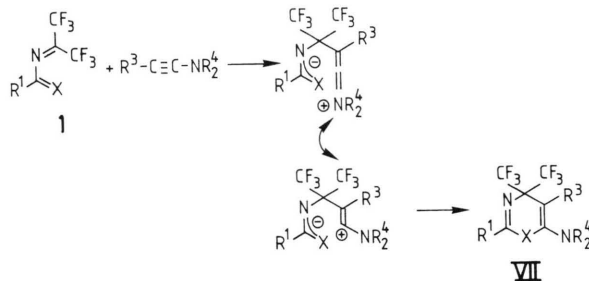
Beim Einsatz der Metallalkinylyle tritt die Wechselwirkung des Alkin-Carbanions mit dem stark elektrophilen Zentrum in Position 4 des Heterodiens in den Vordergrund. In quantitativer Reaktion entstehen die Bis(trifluormethyl)-substituierten N-Propargylamide (**4**). Unter den Reaktionsbedingungen (–50 °C) findet im allgemeinen keine Folgereaktion statt. Nur mit Natriumacetylid selbst können die N-Propargylamide (**4**) nicht isoliert werden; vielmehr erfolgt unter den Reaktionsbedingungen sofort ein Ringschluß nach dem Schema 5-exo-dig [23] zum 5-Methyliden-2-oxazolin (**6a**).

Da die N-Propargylamide (**4**) nachträglich leicht zu den 4H-Oxazinen cyclisiert werden können, ist es

somit möglich, die Selektivität der Reaktion von 4,4-Bis(trifluormethyl)-1-oxa-3-azabuta-1,3-dienen mit Alkinen so zu steuern, daß in sehr guten Ausbeuten entweder die N-Propargylamide (**4**) oder die 4H-1,3-Oxazine (**5**) oder die isomeren 2-Oxazoline (**6**) und (**7**) entstehen.



Mit elektronenreichen Dienophilen wie z.B. Iminen [8] entstehen die [4+2]-Cycloaddukte bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten. Die Cycloaddition verläuft über eine dipolare Zwischenstufe.



Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei Einsatz elektronenreicher bis mäßig elektronenarmer Alkine die Bildung der N-Propargylamide (**4**) dominiert. Der nachfolgend mögliche säurekatalysierte Ringschluß zu den 4H-1,3-Oxazinen (**5**) ist als intramolekulare *elektrophile* Addition an ein Alkin aufzufassen. Eine Protonierung liefert immer das stabilste der möglichen Vinylkationen (Markownikow-Regel). Somit verläuft die Reaktion für R³ = SiMe₃ oder C₆H₅ zwingend zu den 4H-1,3-Oxazinen (**5**). Ist dieser Substituent am Alkin jedoch ein Wasserstoffatom, so können die in der Literatur [17] beschriebenen 5-Methyliden-2-oxazoline des Typs (**IX**) formal als Markownikow-Produkte aufgefaßt werden.

Beim Einsatz von Metallalkynylen werden zunächst ebenfalls die N-Propargylamide (**4**) gebildet. Im Falle des Natriumacetylids findet jedoch bereits unter den Reaktionsbedingungen eine intramolekulare *nucleophile* Addition an das Alkin statt. So erfolgt generell unter basischen Reaktionsbedingungen oder bei Einsatz sehr elektronenarmer terminaler Alkine ein *nucleophiler* Angriff auf das Alkin, was zur Bildung der Fünfringheterocyclen **6** und **7** führt.

Die Strukturzuordnung basiert auf folgenden spektroskopischen Informationen: Die Unterscheidung zwischen 4H-1,3-Oxazinen (**5**) und 2-Oxazolinen (**6**, **7**) erfolgt zweckmäßigerweise mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Die charakteristischen Daten sind in Tab. I–III zusammengefaßt.

Das C-Atom 4 tritt in 4H-1,3-Oxazinen bei 60–65 ppm als Septett ($^2J_{\text{CF}}$ etwa 30 Hz) in Reso-

nanz. Diese Zuordnung wird durch Datenvergleich mit auf unabhängigem Wege dargestellten Referenzsubstanzen bestätigt [26, 27]. Bei den 2-Oxazolinen **6** und **7** dagegen erscheinen die entsprechenden Atome C-4 als Septett im Bereich um 80 ppm. Dies ist ebenfalls durch Spektrenvergleich mit analogen 2-Oxazolinen [28] belegt. Der Einfluß der Ringgröße auf die chemische Verschiebung im ^{13}C -NMR ist darüber hinaus deutlich bei den Atomen C-2 der 4H-1,3-Oxazine (**5**) bzw. 2-Oxazoline (**6**) und (**7**) zu beobachten. Bei ersteren erscheint die Resonanzabsorption bei 155–160 ppm, bei letzteren dagegen bei 165–180 ppm. Im Falle der Z-Isomere **6** zeigen die Signale des exocyclischen olefinischen Kohlenstoffatoms sowie des zugehörigen Wasserstoffatoms im ^{13}C -NMR bzw. im ^1H -NMR eine deutliche Linienverbreiterung, welche auf Fernkopplungen zu den

Nr.	R ¹	R ³	C-1	C-2	C-3	C=O
4b1	C ₆ H ₅	SiMe ₃	99,0	88,2	60,3; sept.	165,3
4c1	C ₆ H ₉	C ₆ H ₅	89,86	72,41	59,14; sept.	175,17
4c2	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	91,22	73,44	60,64; sept.	165,70

Tab. I. Charakteristische ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **4** in ppm.

Nr.	R ¹	R ³	C-2	C-4	C-5	C-6
5b1	C ₆ H ₅	SiMe ₃	157,1	64,6; sept.	101,6	163,0
5c2	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	157,1	64,2; sept.	87,7	152,9
5d1	C ₆ H ₅	3-C ₅ H ₄ N	156,7	64,1; sept.	89,3	151,0

Tab. II. Charakteristische ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **5** in ppm.

Nr.	R ¹	R ³	C-2	C-4	C-5	=CH–	C=O
6a1	C ₆ H ₅	H	169,52	78,51; sept.	150,85	94,52	
6c1	C ₆ H ₉	C ₆ H ₅	180,55	79,59; sept.	142,93	109,23	
6c2	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	169,43	79,97; sept.	142,63	110,20	
6d1	C ₆ H ₅	3-C ₅ H ₄ N	169,1	80,0; sept.	150,3	106,5	
6e1	C ₆ H ₉	CO ₂ Et	180,85	80,40; sept.	154,79	100,04	161,7
6e2	C ₆ H ₅	CO ₂ Me	169,5	81,0; sept.	154,9	100,4	162,8
6e3	C ₆ H ₅	CO ₂ Et	169,42	80,92; sept.	154,57	100,84	162,3
6e4	4-CH ₃ C ₆ H ₄	CO ₂ Me	169,4	80,9; sept.	154,9	100,0	162,9
6e5	4-ClC ₆ H ₄	CO ₂ Me	168,4	80,9; sept.	154,7	100,5	162,6
6f1	C ₆ H ₅	COMe	169,0	81,0; sept.	153,1	109,3	193,8
7d1	C ₆ H ₅	3-C ₅ H ₄ N	168,1	78,9; sept.	149,6	110,8	
7e1	C ₆ H ₉	CO ₂ Et	178,40	80,80; sept.	153,92	105,81	162,76
7e2	C ₆ H ₅	CO ₂ Me	167,1	81,5; sept.	154,2	106,2	163,1
7e3	C ₆ H ₅	CO ₂ Et	167,14	81,26; sept.	153,48	106,54	162,50
7e4	4-CH ₃ C ₆ H ₄	CO ₂ Me	167,1	81,4; sept.	154,2	105,9	163,1
7e5	4-ClC ₆ H ₄	CO ₂ Me	166,2	81,5; sept.	153,9	106,4	162,9
7f1	C ₆ H ₅	COMe	169,0	81,2; sept.	151,0	113,1	193,8

Tab. III. Charakteristische ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **6** und **7** in ppm.

beiden Trifluormethylgruppen zurückzuführen ist. Die Kopplungskonstanten sind in beiden Fällen < 1 Hz. Das Z-2-Oxazolin (**6c2**) wurde auf unabhängigen Wege, nämlich durch [3+2]-Cycloaddition von α -Bromphenylacetaldehyd an das Nitril-Ylid $C_6H_5C\equiv\bar{N}-\bar{C}(CF_3)_2$ und anschließende HBr-Eliminierung dargestellt [4c, 8, 29].

Die konfigurationsisomeren 2-Oxazoline (**6**) und (**7**) zeigen in ihren Massenspektren erwartungsgemäß identische Zerfallsmuster. Charakteristisch für Fünfringheterocyclen dieses Typs ist die Elektronenstoß-induzierte [3+2]-Cycloreversion [30] zum Nitril-Ylid und Keten. Deutlich unterschiedlich sind jedoch die ^{19}F -NMR-Daten. Für das Z-konfigurierte Isomer **6** wird ein Resonanzsignal zwischen 4 und 5 ppm, für das E-Isomer **7** ein Signal bei 7–9 ppm registriert.

Darüber hinaus liegen für die zu **6** und **7** analogen Verbindungen aus 4,4-Bis(trifluormethyl)-1,3-diazabuta-1,3-dienen (**3**) und terminalen Alkinen (Phenylacetylen, Propiolsäureester) Röntgenstrukturanalysen [14, 25] und NOESY-Experimente [4f] vor, welche die postulierten Strukturen beweisen.

Die offenkettigen Aza-Michael-Addukte **4** können zweifelsfrei durch ihre CC-Dreifachbindungs-Streckschwingungsbanden in den Infrarotspektren bei 2250 cm^{-1} und ihre NH-Streckschwingungsbanden bei $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, anhand der ^{13}C -NMR-Signale für die Alkinfunktion bei 70–100 ppm sowie massenspektroskopisch durch das Auftreten des sehr intensiven Peaks für das Fragmention R^1CO^+ identifiziert werden.

Experimenteller Teil

Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel der Fa. Merck (Korngröße 63–200 μm) verwendet, die Mitteldruckflüssigchromatographie wurde mit Kieselgel 60 der Fa. Merck mit einem Jobin Yvon Chromatospac Prep 10 bei 8 bar durchgeführt. Zur präparativen Schichtchromatographie wurden PSC-Platten der Fa. Merck (Kieselgel 60 F₂₅₄) verwendet.

Die Schmelzpunkte (nicht korrigiert) wurden mit einem Gerät nach Tottoli (Fa. Büchi) bestimmt. Die IR-Spektren wurden mit den Perkin-Elmer-Geräten 157G bzw. 257, die 1H -NMR-Spektren mit den Geräten JEOL JMN-PMX 60 (60 MHz), BRUKER WP 200 (200 MHz) und BRUKER AM 360 (360 MHz) aufgenommen (Tetramethylsilan als interner Standard). Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit den Geräten JEOL FX 90Q (22,5 MHz) und BRUKER AM 360 (90,6 MHz) (Tetramethylsilan

als interner Standard), die ^{19}F -NMR-Spektren mit den Geräten JEOL C 60 HL (56,5 MHz), JEOL FX 90Q (84,3 MHz) und BRUKER AM 360 (338,8 MHz) aufgenommen. (Trifluoressigsäure als externer Standard, tieffeldverschobene Signale erhalten ein positives Vorzeichen.) Die Massenspektren wurden mit einem Varian-Gerät MAT CH5 (Ionisierungsenergie 70 eV) aufgenommen.

Reaktion von 4,4-Bis(trifluormethyl)-1-oxa-3-azabuta-1,3-dienen (**1**) mit Natriumacetylid

30 mmol des Heterodiens **1** in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran werden bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Dispersion von 30 mmol Natriumacetylid in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran getropft. Danach wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, 100 ml Diethylether zugesetzt, mit 1 N HCl neutralisiert und mit Wasser gewaschen. Die etherische Lösung wird über $MgSO_4$ getrocknet und danach zur Trockene eingengt. Das Produktgemisch wird durch Säulenchromatographie (Eluent Chloroform/Hexan 1:2) getrennt.

5-Methyliden-2-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2-oxazolin (**6a1**)

Ausbeute: 58% (5,3 g). – Schmp.: $48\text{ }^\circ\text{C}$. – IR (KBr): $\nu = 3150; 3040; 1695; 1650; 1590; 1505; 1460\text{ cm}^{-1}$. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 5,10$ (d, $^2J(^1H^1H) = 3,9$ Hz, 1H, =CH₂); $5,37$ (d, $^2J(^1H^1H) = 3,9$ Hz, 1H, =CH₂); $7,44$ (m, 2H, Aromaten-H); $7,57$ (m, 1H, Aromaten-H); $8,06$ ppm (m, 2H, Aromaten-H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 78,51$ (sept., $^2J(^{13}C^{19}F\{^1H\}) = 30,6$ Hz, C-4); $94,52$ (breit, =CH₂); $121,85$ (q, $^1J(^{13}C^{19}F\{^1H\}) = 283,2$ Hz, C(CF₃)₂); $150,85$ (C-5); $169,52$ (C-2); $124,64, 128,98, 129,39, 133,94$ ppm (Aromaten-C). – ^{19}F -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3,7$ ppm (s). – MS: $m/e = 295$ [M]⁺; 276 [M-F]⁺; 267 [M-CO]⁺; 253 [M-CH₂=C=O]⁺; 234 [253-F]⁺; 226 [M-CF₃]⁺; 184 [253-CF₃]⁺; 103 [C₆H₅CN]⁺; 77 [C₆H₅]⁺.

C₁₂H₇F₆NO (295,18)

Ber. C 48,83 H 2,39 N 4,75,
Gef. C 49,21 H 2,75 N 4,65.

5-(Z)-[2-(N-Benzoyl)amino-3,3-trifluor-2-trifluormethylprop-1-yliden]-2-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2-oxazolin (**8a1**)

Ausbeute: 17% (1,5 g). – Schmp.: $118\text{ }^\circ\text{C}$. – IR (KBr): $\nu = 3290; 1730; 1680; 1655; 1545\text{ cm}^{-1}$. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 5,69$ (s, 1H, =CH–); $6,52$ (s, breit, 1H, NH); $7,28$ (m, 2H, Aromaten-H); $7,42$ (m, 2H, Aromaten-H); $7,53$ (m, 1H, Aromaten-H); $7,59$ (m, 1H, Aromaten-H); $7,76$ (m, 2H, Aromaten-H);

7,81 ppm (m, 2H, Aromaten-H). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 64,20$ (sept., $^2J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 30,0$ Hz, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{NH}-$); 80,52 (sept., $^2J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 31,3$ Hz, C-4); 95,32 (breit, $=\text{CH}-$); 121,17 (q, $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 285,2$ Hz, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 122,64 (q, $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 290,3$ Hz, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 148,70 (C-5); 165,36 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}-$); 168,67 (C-2); 123,46, 127,32, 128,75, 129,07, 129,18, 132,84, 133,09, 134,08 ppm (Aromaten-C). – ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = 4,6$ (s, 6F); 5,5 ppm (s, 6F). – MS: $m/e = 564$ [M] $^+$; 545 [$\text{M}-\text{F}$] $^+$; 496 [$\text{M}+\text{H}-\text{CF}_3$] $^+$; 253 [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CNC}(\text{CF}_3)_2$] $^+$; 105 [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$] $^+$; 77 [C_6H_5] $^+$.

$\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (564,33)

Ber. C 46,82 H 2,14 N 4,96,

Gef. C 46,79 H 2,43 N 5,18.

Reaktion von 4,4-Bis(trifluormethyl)-1-oxa-3-azabuta-1,3-dienen (1) mit Trimethylsilylacetylen

10 mmol des Heterodiens **1** werden mit 20 mmol Trimethylsilylacetylen 20 d im Einschlußrohr auf 100 °C erhitzt. Das nicht umgesetzte Alkin wird i. Vak. abdestilliert und das Produktgemisch aus **4b** und **5b** durch Säulenchromatographie (Eluent Hexan/Chloroform 3:1) getrennt.

Ausbeute Rest R¹

4b1: 56% (2,1 g) Phenyl

5b1: 24% (0,9 g) Phenyl

3-Benzoylamino-4,4,4-trifluor-3-trifluormethyl-1-trimethylsilylbut-1-in (4b1)

Schmp.: 108 °C. – IR (KBr): $\nu = 3250$; 3200; 1668; 1600; 1541 cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0,25$ (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 6,28 (s, breit, 1H, NH); 7,29–7,86 ppm (m, 5H, Aromaten-H). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = -0,8$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 60,3 (sept., $^2J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 32$ Hz, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 88,2 (C-1); 99,0 (C-2); 121,6 (q, $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 289$ Hz, C-3); 165,3 (C=O); 127,3, 128,9, 132,5, 133,6 ppm (Aromaten-C). – ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = 4,3$ ppm (s). – MS: $m/e = 367$ [M] $^+$; 352 [$\text{M}-\text{CH}_3$] $^+$; 298 [$\text{M}-\text{CF}_3$] $^+$; 170 [$\text{M}-\text{CCSi}(\text{CH}_3)_3$] $^+$; 120 [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}$] $^+$; 105 [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$] $^+$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{NOSi}$ (367,35)

Ber. C 49,04 H 4,11 N 3,81,

Gef. C 49,11 H 4,03 N 3,63.

2-Phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-6-trimethylsilyl-4H-1,3-oxazin (5b1)

Schmp.: 49 °C. – IR (KBr): $\nu = 1666$; 1624; 1580 cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0,29$ (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 5,35 (s, breit, 1H, $\text{HC}-\bar{5}$); 7,17–7,55 (m, 3 Aromaten-H); 7,90–8,17 ppm (m, 2H, Aromaten-

H). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = -3,2$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 64,6 (sept., $^2J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 30$ Hz, C-4); 101,6 (breit, C-5); 122,0 (q, $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 290$ Hz, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 157,1 (C-2); 163 (C-6); 128,0, 128,4, 130,9, 132,3 ppm (Aromaten-C). – ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = 1,9$ ppm (s). – MS: $m/e = 367$ [M] $^+$; 298 [$\text{M}-\text{CF}_3$] $^+$; 105 [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$] $^+$; 103 [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$] $^+$; 73 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$] $^+$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{NOSi}$ (367,35)

Ber. C 49,04 H 4,11 N 3,81,

Gef. C 49,06 H 4,33 N 3,85.

Reaktion von 4,4-Bis(trifluormethyl)-1-oxa-3-azabuta-1,3-dienen (1) mit Phenylacetylen

Variante A: 10 mmol des Heterodiens **1** werden mit 20 mmol Phenylacetylen 10 d bei Raumtemperatur gerührt. Zu dem Reaktionsgemisch werden 30 ml Hexan gegeben. Das so ausgefällte Produkt **4c** wird abfiltriert und aus Hexan umkristallisiert.

Ausbeute	Rest R ¹
4c1 : 65% (2,3 g)	<i>tert</i> -Butyl
4c2 : 64% (2,4 g)	Phenyl

Variante B: 10 mmol des Heterodiens **1** werden mit 20 mmol Phenylacetylen und einem Tropfen konz. H_2SO_4 in 20 ml Xylol 48 h unter Rückfluß erhitzt. Das Produkt **5c** wird säulenchromatographisch gereinigt (Eluent Chloroform) und aus Hexan umkristallisiert.

Ohne Zusatz katalytischer Mengen an konz. H_2SO_4 wird neben **5c** auch das Aza-Michael-Addukt **4c** gebildet.

Ausbeute	Rest R ¹	H_2SO_4 -Zugabe
4c3 : 27% (1,0 g)	4-Methylphenyl	–
4c4 : 33% (1,3 g)	4-Chlorphenyl	–
5c2 : 66% (2,5 g)	Phenyl	+
5c3 : 41% (1,6 g)	4-Methylphenyl	–
5c4 : 29% (1,2 g)	4-Chlorphenyl	–

Variante C: 10 mmol des Heterodiens **1** werden mit 20 mmol Phenylacetylen und 10 mmol 4-Dimethylaminopyridin in 10 ml Toluol 18 h auf 80 °C Badtemperatur erhitzt. Toluol und nicht umgesetztes Phenylacetylen werden i. Vak. abdestilliert, das Produkt **6c** wird durch Säulenchromatographie (Eluent Ether/Hexan 1:6) gereinigt und aus Hexan umkristallisiert bzw. destilliert.

Ausbeute	Rest R ¹
6c1 : 80% (2,8 g)	<i>tert</i> -Butyl
6c2 : 80% (3,0 g)	Phenyl

Variante D: 10 mmol der Alkin Komponente werden bei Raumtemperatur mehrere Stunden in 10 ml absolutem Tetrahydrofuran mit 10 mmol Methyl-

magnesiumchlorid gerührt. Das Ende der Umsetzung ist dadurch zu erkennen, daß kein Methan mehr entwickelt wird. Zu der Alkynylgrignardverbindung wird bei -70 bis -50 °C unter Rühren rasch eine auf -50 °C gekühlte Lösung des Heterodiens **1** in 20 ml abs. Tetrahydrofuran getropft. Die Mischung wird danach noch 30 min bei -50 °C gerührt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dann wird der Reaktionsansatz auf Eiswasser gegossen, bis zum Neutralpunkt angesäuert und mit Ether dreimal extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Eluent Chloroform); anschließend wird aus Chloroform/Hexan umkristallisiert. – Ausbeute: **4c2**: 85% (3,2 g).

Variante E: 10 mmol der Alkinkomponente werden bei Raumtemperatur mehrere Stunden in 10 ml absolutem Tetrahydrofuran unter Inertgas mit 10 mmol Natriumdispersion gerührt. Das Ende der Umsetzung ist dadurch zu erkennen, daß kein Wasserstoff mehr entwickelt wird. Zu der Alkynylnatriumverbindung wird bei -70 bis -50 °C unter Rühren rasch eine auf -50 °C gekühlte Lösung des Heterodiens **1** in 20 ml abs. Tetrahydrofuran getropft. Die Mischung wird danach noch 30 min bei -50 °C gerührt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dann wird der Reaktionsansatz auf Eiswasser gegossen, bis zum Neutralpunkt angesäuert und mit Ether dreimal extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Eluent Chloroform); anschließend wird aus Chloroform/Hexan umkristallisiert. – Ausbeute: **4c2**: 82% (3,0 g).

Cyclisierung der Verbindungen **4c** zu den 4H-1,3-Oxazinen (**5c**)

Zu 10 mmol der Verbindung **4c** in 10 ml abs. N,N-Dimethylformamid werden unter Eiskühlung 1 mmol AgNO₃ in 10 ml abs. N,N-Dimethylformamid gegeben. Die Reaktion läuft unter Wärmeentwicklung ab. Nach 3 h wird der Ansatz auf Eiswasser gegossen; das Produkt **5c** wird mit Ether extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. – Ausbeute: **5c2**: 90% (3,3 g).

4,4,4-Trifluor-1-phenyl-3-pivaloylamino-3-trifluormethylbut-1-in (**4c1**)

IR (CHCl₃): $\nu = 3455$; 2965; 2250; 1715; 1510 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1,25$ (s, 9H,

C(CH₃)₃); 5,93 (s, breit, 1H, NH); 7,30–7,38 (m, 3H, Aromaten-H); 7,52–7,57 ppm (m, 2H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 26,15$ (C(CH₃)₃); 39,00 (C(CH₃)₃); 59,14 (sept., ²J(¹³C¹⁹F{¹H}) = 32,3 Hz, C(CF₃)₂); 72,41 (C-2); 89,86 (C-1); 121,1 (q, ¹J(¹³C¹⁹F{¹H}) = 288,6 Hz, C(CF₃)₂); 175,17 (C=O); 119,63, 127,27, 128,74, 131,23 ppm (Aromaten-C). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): $\delta = 3,85$ ppm (s). – MS: *m/e* = 351 [M]⁺; 332 [M-F]⁺; 293 [M-C₄H₁₀]⁺; 282 [M-CF₃]⁺; 251 [M-C₄H₉CONH]⁺; 226 [282-C₄H₈]⁺; 198 [226-CO]⁺; 182 [251-CF₃]⁺; 85 [C₄H₉CO]⁺; 57 [C₄H₉]⁺.

C₁₆H₁₅F₆NO (351,30)

Ber. C 54,71 H 4,30 N 3,99,

Gef. C 54,76 H 4,31 N 3,85.

3-Benzoylamino-4,4,4-trifluor-1-phenyl-3-trifluormethylbut-1-in (**4c2**)

Schmp.: 108 °C. – IR (KBr): $\nu = 3250$; 3200; 3035; 2840; 2255; 1685; 1670; 1560; 1500; 1455 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 6,82$ (s, 1H, NH); 7,28–7,36 (m, 5H, Aromaten-H); 7,40–7,45 (m, 1H, Aromaten-H); 7,51–7,56 (m, 2H, Aromaten-H); 7,62–7,66 ppm (m, 2H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 60,64$ (sept., ²J(¹³C¹⁹F{¹H}) = 32,2 Hz, C(CF₃)₂); 73,44 (C-2); 91,22 (C-1); 121,80 (q, ¹J(¹³C¹⁹F{¹H}) = 289 Hz, C(CF₃)₂); 165,70 (C=O); 120,57, 127,33, 128,43, 128,95, 129,92, 132,33, 132,70, 133,43 ppm (Aromaten-C). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): $\delta = 4,2$ ppm (s). – MS: *m/e* = 371 [M]⁺; 302 [M-CF₃]⁺; 105 [C₆H₅CO]⁺; 77 [C₆H₅]⁺.

C₁₈H₁₁F₆NO (371,28)

Ber. C 58,22 H 2,96 N 3,77,

Gef. C 58,28 H 3,06 N 3,69.

4,4,4-Trifluor-3-(4-methylbenzoylamino)-1-phenyl-3-trifluormethylbut-1-in (**4c3**)

Schmp.: 153 °C. – IR (KBr): $\nu = 3175$; 2242; 1672; 1658; 1608; 1543 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2,43$ (s, 3H, CH₃); 6,40 (s, 1H, NH); 7,24–7,90 ppm (m, 9H, Aromaten-H). – ¹⁹F-NMR (CHCl₃): $\delta = 4,35$ ppm (s).

C₁₉H₁₃F₆NO (385,31)

Ber. C 59,23 H 3,40 N 3,64,

Gef. C 59,67 H 3,71 N 3,50.

3-(4-Chlorbenzoylamino)-4,4,4-trifluor-1-phenyl-3-trifluormethylbut-1-in (**4c4**)

Schmp.: 153 °C. – IR (KBr): $\nu = 3190$; 2245; 1677; 1661; 1592; 1545 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃):

$\delta = 6,50$ (s, 1H, NH); 7,25–7,90 ppm (m, 9H, Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4,45$ ppm (s).

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{ClF}_6\text{NO}$ (405,73)

Ber. C 53,29 H 2,48 N 3,45,
Gef. C 53,45 H 2,45 N 3,29.

2,6-Diphenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-4H-1,3-oxazin (5c2)

Schmp.: 117 °C. – IR (KBr): $\nu = 1689$; 1638 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5,57$ (s, breit, 1H, HC-5); 7,40–7,52 (m, 6H, Aromaten-H); 7,66–7,71 (m, 2H, Aromaten-H); 7,96–8,22 ppm (m, 2H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 64,38$ (sept., $^2J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 30,1$ Hz, C-4); 87,65 (breit, C-5); 122,51 (q, $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 286,7$ Hz, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 153,03 (C-6); 157,23 (C-2); 125,08, 128,26, 128,53, 128,88, 130,33, 130,80, 130,84, 132,69 ppm (Aromaten-C). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,4$ ppm (s). – MS: $m/e = 371$ $[\text{M}]^+$; 302 $[\text{M-CF}_3]^+$; 199 $[\text{M-C}_6\text{H}_5\text{CN-CF}_3]^+$; 105 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+$; 103 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}]^+$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{F}_6\text{NO}$ (371,28)

Ber. C 58,22 H 2,96 N 3,77,
Gef. C 58,05 H 3,13 N 3,73.

2-(4-Methylphenyl)-6-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-4H-1,3-oxazin (5c3)

Schmp.: 118 °C. – IR (KBr): $\nu = 1685$; 1628; 1605 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,42$ (s, 3H, CH_3); 5,68 (s, 1H, HC-5); 7,20–7,96 (m, 7H, Aromaten-H); 8,04–8,30 ppm (m, 2H, Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,30$ ppm (s).

$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{F}_6\text{NO}$ (385,31)

Ber. C 59,23 H 3,40 N 3,64,
Gef. C 58,74 H 2,94 N 3,40.

2-(4-Chlorphenyl)-6-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-4H-1,3-oxazin (5c4)

Schmp.: 157 °C. – IR (KBr): $\nu = 1686$; 1635; 1592 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5,69$ (s, 1H, HC-5); 7,40–7,96 (m, 7H, Aromaten-H); 8,08–8,35 ppm (m, 2H, Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,35$ ppm (s).

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{ClF}_6\text{NO}$ (405,73)

Ber. C 53,29 H 2,48 N 3,45,
Gef. C 53,61 H 2,34 N 3,32.

5-(Z)-Benzyliden-2-(*t*-butyl)-4,4-bis(trifluormethyl)-2-oxazolin (6c1)

Sdp.: 90 °C/0,5 mbar. – IR (Film): $\nu = 2980$; 2940; 1700; 1655 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta =$

1,38 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 6,16 (s, breit, 1H, =CH–); 7,24–7,32 (m, 1H, Aromaten-H); 7,34–7,42 (m, 2H, Aromaten-H); 7,55–7,60 ppm (m, 2H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 27,20$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 34,14 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 79,59 (sept., $^2J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 30,4$ Hz, C-4); 109,23 (breit, =CH–); 121,80 (q, $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 283,5$ Hz, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 142,93 (C-5); 180,55 (C-2); 128,57, 128,81, 129,00, 132,77 ppm (Aromaten-C). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3,95$ ppm (s). – MS: $m/e = 351$ $[\text{M}]^+$; 336 $[\text{M-CH}_3]^+$; 282 $[\text{M-CF}_3]^+$; 233 $[\text{M-C}_6\text{H}_5\text{CH=C=O}]^+$; 118 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH=C=O}]^+$; 57 $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{NO}$ (351,30)

Ber. C 54,71 H 4,30 N 3,99,
Gef. C 54,94 H 4,41 N 3,96.

5-(Z)-Benzyliden-2-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2-oxazolin (6c2)

Schmp.: 106 °C. – IR (KBr): $\nu = 1640$ cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6,29$ (s, 1H, =CH–); 7,29–7,34 (m, 1H, Aromaten-H); 7,40–7,45 (m, 2H, Aromaten-H); 7,46–7,50 (m, 2H, Aromaten-H); 7,56–7,60 (m, 2H, Aromaten-H); 7,66–7,68 (m, 1H, Aromaten-H); 8,12–8,14 ppm (m, 2H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 79,97$ (sept., $^2J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 30,5$ Hz, C-4); 110,20 (breit, =CH–); 122,04 (q, $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 284,6$ Hz, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 142,63 (C-5); 169,43 (C-2); 124,63, 128,68, 128,94, 129,02, 129,42, 129,46, 132,73, 133,95 ppm (Aromaten-C). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3,9$ ppm (s). – MS: $m/e = 371$ $[\text{M}]^+$; 352 $[\text{M-F}]^+$; 302 $[\text{M-CF}_3]^+$; 253 $[\text{M-C}_6\text{H}_5\text{CH=C=O}]^+$; 234 $[\text{M-C}_6\text{H}_5\text{CN}]^+$; 184 $[\text{M-C}_6\text{H}_5\text{CH=C=O}]^+$; 118 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH=C=O}]^+$; 103 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}]^+$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{F}_6\text{NO}$ (371,28)

Ber. C 58,22 H 2,96 N 3,77,
Gef. C 58,37 H 2,96 N 3,76.

Reaktion von 4,4-Bis(trifluormethyl)-1-oxa-3-azabuta-1,3-dienen mit 3-Pyridinylacetylen

10 mmol des Heterodiens **1** werden mit 20 mmol 3-Pyridinylacetylen 24 h auf 100 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird in 10 ml Chloroform aufgenommen und durch Kieselgel filtriert (Schichtdicke 10 cm; Eluent Chloroform). Anschließend wird das Produktgemisch aus **5d1**, **6d1**, **7d1** und **8d1** durch Säulenchromatographie und präparative Dünnschichtchromatographie getrennt (Eluent bzw. Laufmittel Chloroform). Die Produkte werden durch Umkristallisieren aus Chloroform/Hexan analysenrein erhalten.

2-Phenyl-6-(3-pyridinyl)-4,4-bis(trifluormethyl)-4H-1,3-oxazin (**5d1**)

Ausbeute: 10% (0,4 g). – Schmp.: 100 °C. – IR (KBr): $\nu = 1692; 1641 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5,73$ (s, 1H, HC-5); 7,27–7,63 (m, 4H, Aromaten-H); 7,93–8,28 (m, 3H, Aromaten-H); 8,68–8,82 (m, 1H, Aromaten-H); 9,00–9,10 ppm (m, 1H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 64,1$ (sept., $^2J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 30 \text{ Hz}$, C-4); 89,3 (C-5); 122,2 (q, $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 286 \text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 151,0 (C-6); 156,7 (C-2); 123,5, 126,8, 128,2, 128,6, 129,9, 132,4, 132,9, 146,5, 151,7 ppm (Aromaten-C). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,6$ ppm (s). – MS: $m/e = 372 [\text{M}]^+$; 303 $[\text{M}-\text{CF}_3]^+$; 200 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}-\text{CF}_3]^+$; 105 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+$; 103 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}]^+$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}$ (372,27)

Ber. C 54,85 H 2,71 N 7,53,
Gef. C 55,05 H 2,93 N 7,52.

2-Phenyl-5-(Z)-(3-pyridinylmethyl)-4,4-bis(trifluormethyl)-2-oxazolin (**6d1**)

Ausbeute: 17% (0,6 g). – Schmp.: 140 °C. – IR (KBr): $\nu = 1640 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6,27$ (s, breit, 1H, =CH–); 7,35–7,74 (m, 4H, Aromaten-H); 7,90–8,27 (m, 3H, Aromaten-H); 8,50–8,65 (m, 1H, Aromaten-H); 8,89–9,03 ppm (m, 1H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 80,0$ (sept., $^2J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 30 \text{ Hz}$, C-4); 106,5 (breit; =CH–); 121,7 (q, $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 285 \text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 150,3 (C-5); 169,1 (C-2); 123,6, 124,0, 128,7, 128,9, 129,3, 134,2, 136,0, 144,5, 149,3 ppm (Aromaten-C). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4,7$ ppm (s). – MS: $m/e = 372 [\text{M}]^+$; 303 $[\text{M}-\text{CF}_3]^+$; 253 $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_5\text{NCH}=\text{C}=\text{O}]^+$; 234 $[\text{253-F}]^+$; 184 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CNCCF}_3]^+$; 158 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CCF}_3]^+$; 119 $[\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}=\text{C}=\text{O}]^+$; 103 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}]^+$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}$ (372,27)

Ber. C 54,85 H 2,71 N 7,53,
Gef. C 54,70 H 2,70 N 7,78.

2-Phenyl-5-(E)-(3-pyridinylmethyl)-4,4-bis(trifluormethyl)-2-oxazolin (**7d1**)

Ausbeute: 37% (1,2 g). – Schmp.: 84 °C. – IR (KBr): $\nu = 1646 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7,16$ (s, 1H, =CH–); 7,26–7,72 (m, 5H, Aromaten-H); 8,04–8,23 (m, 2H, Aromaten-H); 8,42–8,49 ppm (m, 2H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 78,9$ (sept., $^2J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 32 \text{ Hz}$, C-4); 110,8 (=CH–); 121,4 (q, $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 286 \text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 149,6 (C-5); 168,1 (C-2); 122,7, 124,2, 127,5, 128,8, 129,1, 133,8, 136,4, 147,1, 149,2 ppm (Aromaten-C). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7,7$ ppm

(s). – MS: $m/e = 372 [\text{M}]^+$; 303 $[\text{M}-\text{CF}_3]^+$; 253 $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_5\text{NCH}=\text{C}=\text{O}]^+$; 234 $[\text{253-F}]^+$; 184 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CNCCF}_3]^+$; 158 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CCF}_3]^+$; 119 $[\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}=\text{C}=\text{O}]^+$; 103 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}]^+$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}$ (372,27)

Ber. C 54,85 H 2,71 N 7,53,
Gef. C 55,20 H 2,75 N 7,65.

N-{(E)-2-[2-Phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2-oxazolin-5-yliden]-2-(3-pyridinyl)-1,1-bis(trifluormethyl)ethyl}benzamid (**8d1**)

Ausbeute: 28% (0,89 g). – Schmp.: 186 °C. – IR (KBr): $\nu = 1693; 1670; 1648 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6,78$ (s, breit, 1H, NH); 7,13–8,11 (m, 12H, Aromaten-H); 8,47–8,86 ppm (m, 2H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 69,2$ (sept., $^2J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 29 \text{ Hz}$, NH– $\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 82,6 (sept., $^2J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 30 \text{ Hz}$, C-4); 111,8 (O–C=C); 121,0 (q, $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 286 \text{ Hz}$, $(\text{F}_3\text{C})_2\text{C-4}$); 122,9 (q, $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 288 \text{ Hz}$, NH– $\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 148,4 (C-5); 165,5 (C=O); 167,0 (C-2); 121,8, 123,4, 125,9, 126,9, 128,8, 129,0, 132,7, 132,9, 133,9, 141,0, 150,6, 153,0 ppm (Aromaten-C). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 9,5$ (s, breit, 6F, $(\text{F}_3\text{C})_2\text{C-4}$); 10,8 (q, $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 4,5 \text{ Hz}$, 3F, NH– $\text{C}-\text{CF}_3$); 11,4 ppm (q, $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 4,5 \text{ Hz}$, 3F, NH– $\text{C}-\text{CF}_3$). – MS: $m/e = 641 [\text{M}]^+$; 572 $[\text{M}-\text{CF}_3]^+$; 536 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+$; 388 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5\text{CNC}(\text{CF}_3)_2]^+$; 371 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHC}(\text{CF}_3)_2]^+$; 319 $[\text{388-CF}_3]^+$; 291 $[\text{388-CO-CF}_3]^+$; 253 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CNC}(\text{CF}_3)_2]^+$; 184 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CNCCF}_3]^+$; 158 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CCF}_3]^+$; 105 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+$; 103 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}]^+$.

$\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_2$ (641,41)

Ber. C 50,56 H 2,35 N 6,55,
Gef. C 50,30 H 2,56 N 6,22.

Reaktion von 4,4-Bis(trifluormethyl)-1-oxa-3-azabuta-1,3-dienen mit Propiolsäureestern

Variante A: 10 mmol des Heterodiens **1** werden mit 40 mmol Propiolsäureester 20 Tage unter Rückfluß erhitzt. Die nicht umgesetzte Alkinkomponente wird im Vakuum abdestilliert; das Produktgemisch wird durch Säulenchromatographie oder präparative Mitteldruckchromatographie getrennt. Die Produkte **6e** und **7e** werden bis zur Analysenreinheit aus Hexan umkristallisiert.

Ausbeute	Rest R ¹	Rest R ⁴
6e2 : 36% (1,3 g)	C ₆ H ₅	CH ₃
6e4 : 30% (1,1 g)	4-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃
6e5 : 29% (1,1 g)	4-ClC ₆ H ₄	CH ₃
7e2 : 26% (0,9 g)	C ₆ H ₅	CH ₃
7e4 : 10% (0,4 g)	4-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃
7e5 : 23% (0,9 g)	4-ClC ₆ H ₄	CH ₃

Variante B: Zu einer Lösung von 10 mmol des Heterodiens **1** und 10 mmol 4-Dimethylaminopyridin in 10 ml abs. Toluol werden unter Eiskühlung 40 mmol Propiolsäureester in 5 ml abs. Toluol getropft. Nach einer kurzen Induktionsperiode kommt die exotherme, ohne Kühlung sehr heftig verlaufende Reaktion in Gang. Über Nacht wird bei Raumtemperatur gerührt; dann werden Toluol und nicht umgesetzter Propiolsäureester im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen und durch Kieselgel filtriert. (Schichtdicke 10 cm; Eluent Chloroform/Hexan 5:1). Das Produktgemisch aus **7e** und **8e** wird durch präparative Mitteldruckchromatographie gereinigt (Eluent Chloroform/Hexan 1:1); die Produkte fallen dabei analytisch an.

Ausbeute	Rest R ¹	Rest R ⁴
6e1 : 49% (1,7 g)	<i>t</i> -C ₄ H ₉	C ₂ H ₅
6e3 : 34% (1,2 g)	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅
7e1 : 10% (0,3 g)	<i>t</i> -C ₄ H ₉	C ₂ H ₅
7e3 : 10% (0,4 g)	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅

(Z)-[2-(*t*-Butyl)-4,4-bis(trifluormethyl)-2-oxazolin-5-yliden]-essigsäureethylester (**6e1**)

Öl. – IR (Film): $\nu = 3000$; 2960; 2920; 2890; 1740; 1710; 1665; 1490; 1470; 1410; 1380 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1,32$ (t, ³J(¹H¹H) = 7,1 Hz, 3H, OCH₂CH₃); 1,38 (s, 9H, C(CH₃)₃); 4,23 (q, ³J(¹H¹H) = 7,1 Hz, 2H, OCH₂CH₃); 5,73 ppm (s, 1H, =CH–). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 13,51$ (OCH₂CH₃); 26,40 (C(CH₃)₃); 34,10 (C(CH₃)₃); 60,41 (OCH₂CH₃); 80,40 (sept., ²J(¹³C¹⁹F{¹H}) = 30,6 Hz, C-4); 100,04 (=CH–); 120,98 (q, ¹J(¹³C¹⁹F{¹H}) = 284,1 Hz, C(CF₃)₂); 154,79 (C-5); 161,69 (C=O); 180,85 ppm (C-2). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): $\delta = 3,5$ ppm (s). – MS: *m/e* = 347 [M]⁺; 332 [M-CH₃]⁺; 319 [M-C₂H₄]⁺; 302 [M-CH₃CH₂O]⁺; 233 [C₄H₉CNC(CF₃)₂]⁺; 57 [C₄H₉]⁺.

C₁₃H₁₅F₆NO₃ (347,26)

Ber.	C 44,96	H 4,35	N 4,03,
Gef.	C 44,64	H 4,51	N 4,16.

(Z)-[2-Phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2-oxazolin-5-yliden]-essigsäuremethylester (**6e2**)

Schmp.: 99 °C. – IR (KBr): $\nu = 1731$; 1696; 1641 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3,79$ (s, 3H, OCH₃); 5,80 (s, breit, 1H, =CH–); 7,35–7,60 (m, 3H, Aromaten-H); 7,97–8,16 ppm (m, 2H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 52,1$ (OCH₃); 81,0 (sept., ²J(¹³C¹⁹F{¹H}) = 31 Hz, C-4); 100,4 (breit, =CH–); 121,2 (q, ¹J(¹³C¹⁹F{¹H}) = 285 Hz,

C(CF₃)₂); 154,9 (C-5); 162,8 (C=O); 169,5 (C-2); 123,5, 129,2, 129,9, 134,5 ppm (Aromaten-C). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): $\delta = 5,0$ ppm (s). – MS: *m/e* = 353 [M]⁺; 322 [M-OCH₃]⁺; 284 [M-CF₃]⁺; 253 [M-CH₃O(CO)CH=C=O]⁺; 234 [253-F]⁺; 184 [C₆H₅CNCCF₃]⁺; 103 [C₆H₅CN]⁺.

C₁₄H₉F₆NO₃ (353,22)

Ber.	C 47,60	H 2,57	N 3,97,
Gef.	C 47,67	H 2,72	N 4,09.

(Z)-[2-Phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2-oxazolin-5-yliden]-essigsäureethylester (**6e3**)

Schmp.: 72 °C. – IR (KBr): $\nu = 1735$; 1728; 1698; 1650 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1,38$ (t, ³J(¹H¹H) = 7,0 Hz, 3H, OCH₂CH₃); 4,31 (q, ³J(¹H¹H) = 7,0 Hz, 2H, OCH₂CH₃); 5,88 (s, 1H, =CH–); 7,47–7,55 (m, 2H, Aromaten-H); 7,61–7,70 ppm (m, 3H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 14,01$ (OCH₂CH₃); 60,97 (OCH₂CH₃); 80,92 (sept., ²J(¹³C¹⁹F{¹H}) = 30,9 Hz, C-4); 100,84 (=CH–); 121,15 (q, ¹J(¹³C¹⁹F{¹H}) = 285,3 Hz, C(CF₃)₂); 154,57 (C-5); 162,28 (C=O); 169,42 (C-2); 123,57, 128,88, 129,59, 134,25 ppm (Aromaten-C). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): $\delta = 4,9$ ppm (s). – MS: *m/e* = 367 [M]⁺; 348 [M-F]⁺; 339 [M-C₂H₄]⁺; 322 [M-C₂H₅O]⁺; 298 [M-CF₃]⁺; 294 [M-C₂H₅OCO]⁺; 270 [298-C₂H₄]⁺; 253 [M-O=C=CH(CO₂Et)]⁺; 234 [253-F]⁺; 103 [C₆H₅CN]⁺.

C₁₅H₁₁F₆NO₃ (367,25)

Ber.	C 49,06	H 3,02	N 3,81,
Gef.	C 49,28	H 3,07	N 3,81.

(Z)-[2-(4-Methylphenyl)-4,4-bis(trifluormethyl)-2-oxazolin-5-yliden]-essigsäuremethylester (**6e4**)

Schmp.: 106 °C. – IR (KBr): $\nu = 1740$; 1704; 1651; 1617 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2,46$ (s, 3H, CH₃); 3,86 (s, 3H, OCH₃); 5,86 (s, breit, 1H, =CH–); 7,19–7,48 (m, 2H, Aromaten-H); 7,99–8,22 ppm (m, 2H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 21,9$ (CH₃); 51,9 (OCH₃); 80,9 (sept., ²J(¹³C¹⁹F{¹H}) = 30 Hz, C-4); 100,0 (breit, =CH–); 121,1 (q, ¹J(¹³C¹⁹F{¹H}) = 285 Hz, C(CF₃)₂); 154,9 (C-5); 162,9 (C=O); 169,4 (C-2); 120,6, 129,6, 129,7, 145,5 ppm (Aromaten-C). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): $\delta = 4,8$ ppm (s). – MS: *m/e* = 367 [M]⁺; 336 [M-OCH₃]⁺; 298 [M-CF₃]⁺; 267 [M-O=C=CH(CO₂Me)]⁺; 248 [267-F]⁺; 198 [CH₃C₆H₄CNCCF₃]⁺; 117 [CH₃C₆H₅CN]⁺.

C₁₅H₁₁F₆NO₃ (367,25)

Ber.	C 49,06	H 3,02	N 3,81,
Gef.	C 49,56	H 3,18	N 3,91.

(Z)-[2-(4-Chlorphenyl)-4,4-bis(trifluormethyl)-2-oxazolin-5-yliden]-essigsäuremethylester (**6e5**)

Schmp.: 131 °C. – IR (KBr): $\nu = 1737; 1707; 1656; 1608 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3,83$ (s, 3H, OCH_3); 5,87 (s, breit, 1H, =CH–); 7,39–7,62 (m, 2H, Aromaten-H); 7,99–8,26 ppm (m, 2H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 51,9$ (OCH_3); 80,9 (sept., $^2J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 31 \text{ Hz}$, C-4); 100,5 (breit, =CH–); 121,0 (q, $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 287 \text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 154,7 (C-5); 162,6 (C=O); 168,4 (C-2); 121,9, 129,3, 130,9, 141,0 ppm (Aromaten-C). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4,8 \text{ ppm}$ (s). – MS: $m/e = 389/387 [\text{M}]^+$; 358/356 [M-OCH_3] $^+$; 320/318 [M-CF_3] $^+$; 289/287 [$\text{M-O=C=CH}(\text{CO}_2\text{Me})$] $^+$; 270/268 [289/287-F] $^+$; 252 [289/287-Cl] $^+$; 183 [$\text{C}_6\text{H}_4\text{CNCCF}_3$] $^+$; 139/137 [$\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$] $^+$.

 $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{ClF}_6\text{NO}_3$ (387,65)

Ber. C 43,37 H 2,08 N 3,61,
Gef. C 43,85 H 2,04 N 3,64.

(Z)-[2-(*t*-Butyl)-4,4-bis(trifluormethyl)-2-oxazolin-5-yliden]-essigsäureethylester (**7e1**)

Öl. – IR (Film): $\nu = 3000; 2960; 1750; 1675; 1490; 1470; 1410 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,29$ (t, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7,1 \text{ Hz}$, 3H, OCH_2CH_3); 1,32 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 4,22 (q, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7,1 \text{ Hz}$, OCH_2CH_3); 6,29 ppm (s, 1H, =CH–). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13,92$ (OCH_2CH_3); 27,01 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 33,86 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 61,32 (OCH_2CH_3); 80,80 (sept., $^2J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 31,3 \text{ Hz}$, C-4); 105,81 (=CH–); 121,10 (q, $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 285,2 \text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 153,92 (C-5); 162,76 (C=O); 178,40 ppm (C-2). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8,0 \text{ ppm}$ (s). – MS: $m/e = 347 [\text{M}]^+$; 332 [M-CH_3] $^+$; 319 [$\text{M-C}_2\text{H}_4$] $^+$; 302 [$\text{M-OCH}_2\text{CH}_3$] $^+$; 233 [$\text{M-O=C=CHCO}_2\text{Et}$] $^+$; 57 [C_4H_9] $^+$.

 $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{F}_5\text{NO}_3$ (347,26)

Ber. C 44,96 H 4,35 N 4,03,
Gef. C 45,25 H 4,44 N 4,00.

(E)-[2-Phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2-oxazolin-5-yliden]-essigsäuremethylester (**7e2**)

Schmp.: 99 °C. – IR (KBr): $\nu = 1748; 1680; 1661 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3,81$ (s, 3H, OCH_3); 6,47 (s, breit, 1H, =CH–); 7,47–7,71 (m, 3H, Aromaten-H); 7,99–8,19 ppm (m, 2H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 52,1$ (OCH_3); 81,5 (sept., $^2J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 32 \text{ Hz}$, C-4); 106,2 (breit, =CH–); 121,3 (q, $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 286 \text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 154,2 (C-5); 163,1 (C=O); 167,1 (C-2); 123,6, 129,0, 129,3, 134,1 ppm (Aromaten-C). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8,0 \text{ ppm}$ (s). – MS: $m/e =$

353 [M] $^+$; 322 [M-OCH_3] $^+$; 284 [M-CF_3] $^+$; 253 [$\text{M-O=C=CH}(\text{CO}_2\text{Me})$] $^+$; 234 [253-F] $^+$; 184 [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CNCCF}_3$] $^+$; 158 [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CCF}_3$] $^+$; 103 [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$] $^+$.

 $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{F}_6\text{NO}_3$ (353,22)

Ber. C 47,60 H 2,57 N 3,97,
Gef. C 47,67 H 2,77 N 4,02.

(E)-[2-Phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2-oxazolin-5-yliden]-essigsäureethylester (**7e3**)

Schmp.: 89 °C. – IR (KBr): $\nu = 1750; 1740; 1683; 1660 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,31$ (t, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7,0 \text{ Hz}$, 3H, OCH_2CH_3); 4,26 (q, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7,0 \text{ Hz}$, 2H, OCH_2CH_3); 6,48 (s, 1H, =CH–); 7,44–7,53 (m, 2H, Aromaten-H); 8,04–8,09 ppm (m, 2H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13,74$ (OCH_2CH_3); 61,27 (OCH_2CH_3); 81,26 (sept., $^2J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 31,9 \text{ Hz}$, C-4); 106,54 (=CH–); 121,28 (q, $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 285,0 \text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 153,48 (C-5); 162,50 (C=O); 167,14 (C-2); 123,61, 128,84, 129,14, 133,98 ppm (Aromaten-C). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8,3 \text{ ppm}$ (s). – MS: $m/e = 367 [\text{M}]^+$; 348 [M-F] $^+$; 339 [$\text{M-C}_2\text{H}_4$] $^+$; 322 [$\text{M-C}_2\text{H}_5\text{O}$] $^+$; 298 [M-CF_3] $^+$; 294 [$\text{M-C}_2\text{H}_5\text{OCO}$] $^+$; 270 [298-C $_2\text{H}_4$] $^+$; 253 [$\text{M-O=C=CH}(\text{CO}_2\text{Et})$] $^+$; 234 [253-F] $^+$; 184 [253-CF $_3$] $^+$; 103 [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$] $^+$.

 $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{F}_6\text{NO}_3$ (367,25)

Ber. C 49,06 H 3,02 N 3,81,
Gef. C 49,09 H 3,17 N 3,80.

(E)-[2-(4-Methylphenyl)-4,4-bis(trifluormethyl)-2-oxazolin-5-yliden]-essigsäuremethylester (**7e4**)

Schmp.: 94 °C. – IR (KBr): $\nu = 1741; 1682; 1657; 1614 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,44$ (s, 3H, CH_3); 3,78 (s, 3H, OCH_3); 6,42 (s, 1H, =CH–); 7,15–7,42 (m, 2H, Aromaten-H); 7,83–8,06 ppm (m, 2H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 21,8$ (CH_3); 52,1 (OCH_3); 81,4 (sept., $^2J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 32 \text{ Hz}$, C-4); 105,9 (=CH–); 121,2 (q, $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 285 \text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 154,2 (C-5); 163,1 (C=O); 167,1 (C-2); 120,7, 129,4, 129,6, 145,1 ppm (Aromaten-C). – MS: $m/e = 367 [\text{M}]^+$; 336 [M-OCH_3] $^+$; 298 [M-CF_3] $^+$; 267 [$\text{M-O=C=CH}(\text{CO}_2\text{Me})$] $^+$; 248 [267-F] $^+$; 198 [$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CNCCF}_3$] $^+$; 117 [$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$] $^+$.

 $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{F}_6\text{NO}_3$ (367,24)

Ber. C 49,06 H 3,02 N 3,81,
Gef. C 49,26 H 3,10 N 3,76.

(E)-[2-(4-Chlorphenyl)-4,4-bis(trifluormethyl)-2-oxazolin-5-yliden]-essigsäuremethylester (**7e5**)

Schmp.: 90 °C. – IR (KBr): $\nu = 1741; 1688; 1651; 1600 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3,81$ (s, 3H, OCH_3); 6,47 (s, 1H, =CH–); 7,37–7,66 (m, 2H,

Aromaten-H); 7,92–8,17 ppm (m, 2H, Aromaten-H). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 52,1$ (OCH_3); 81,5 (sept., $^2J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 32$ Hz, C-4); 106,4 (=CH–); 121,1 (q, $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 286$ Hz, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 153,9 (C-5); 162,9 (C=O); 166,2 (C-2); 122,0, 129,4, 130,5, 140,8 ppm (Aromaten-C). – ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = 8,0$ ppm (s). – MS: $m/e = 389/387$ $[\text{M}]^+$; 358/356 $[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$; 320/318 $[\text{M}-\text{CF}_3]^+$; 289/287 $[\text{M}-\text{O}=\text{C}=\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})]^+$; 270/268 $[\text{M}-\text{O}=\text{C}=\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})-\text{F}]^+$; 252 $[\text{M}-\text{O}=\text{C}=\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})-\text{Cl}]^+$; 183 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{CNCCF}_3]^+$; 139/137 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}]^+$.

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{ClF}_6\text{NO}_3$ (387,65)

Ber. C 43,37 H 2,08 N 3,61,
Gef. C 43,85 H 2,04 N 3,64.

Reaktion von 4,4-Bis(trifluormethyl)-1-oxa-3-azabuta-1,3-dienen mit Butinon

10 mmol des Heterodiens **1** werden mit 10 mmol But-1-in-3-on in 5 ml abs. Toluol 50 Tage bei 90 °C im Einschlußrohr umgesetzt. Das Produktgemisch aus **6f1**, **7f1** und **9** wird mittels Filtration durch Kieselgel (Eluent Chloroform) vorgereinigt und durch präparative Dünnschichtchromatographie getrennt (Laufmittel Hexan/Chloroform 5:1). Zur Analysereinheit werden die Produkte aus Hexan umkristallisiert bzw. destilliert.

(Z)-[2-Phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2-oxazolin-5-yliden]-aceton (6f1)

Ausbeute: 11% (0,4 g). – Schmp.: 110 °C. – IR (KBr): $\nu = 1677$; 1639 cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2,36$ (s, 3H, CH_3); 6,05 (s, breit, 1H, =CH–); 7,35–7,77 (m, 3H, Aromaten-H); 8,04–8,28 ppm (m, 2H, Aromaten-H). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 31,2$ (CH_3); 81,0 (sept., $^2J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 31$ Hz, C-4); 109,3 (breit, =CH–); 121,3 (q, $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 284$ Hz, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 153,1 (C-5); 169,0 (C-2); 193,8 (C=O); 123,6, 129,1, 129,5, 134,1 ppm (Aromaten-C). – ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = 4,9$ ppm (s). – MS: $m/e = 337$ $[\text{M}]^+$; 322 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$; 294 $[\text{M}-\text{CH}_3\text{CO}]^+$; 253 $[\text{M}-\text{O}=\text{C}=\text{CH}(\text{COCH}_3)]^+$; 234 $[\text{M}-\text{O}=\text{C}=\text{CH}(\text{COCH}_3)-\text{F}]^+$; 184 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CNCCF}_3]^+$; 158 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CCF}_3]^+$; 103 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}]^+$; 43 $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$.

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{F}_6\text{NO}_2$ (337,22)

Ber. C 49,86 H 2,69 N 4,15,
Gef. C 50,01 H 2,68 N 4,21.

(E)-[2-Phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2-oxazolin-5-yliden]-aceton (7f1)

Ausbeute: 8% (0,3 g). – Schmp.: 101 °C. – IR (KBr): $\nu = 1721$; 1660; 1641; 1582 cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2,32$ (s, 3H, CH_3); 6,75 (s, 1H, =CH–); 7,25–7,67 (m, 3H, Aromaten-H); 7,95–8,15 ppm (m, 2H, Aromaten-H). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 31,3$ (CH_3); 81,2 (sept., $^2J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 31$ Hz, C-4); 113,1 (=CH–); 121,3 (q, $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 286$ Hz, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 151,0 (C-5); 169,0 (C-2); 193,8 (C=O); 123,7, 128,9, 129,2, 134,1 ppm (Aromaten-C). – ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = 8,1$ ppm (s). – MS: $m/e = 337$ $[\text{M}]^+$; 322 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$; 294 $[\text{M}-\text{CH}_3\text{CO}]^+$; 253 $[\text{M}-\text{O}=\text{C}=\text{CH}(\text{COCH}_3)]^+$; 234 $[\text{M}-\text{O}=\text{C}=\text{CH}(\text{COCH}_3)-\text{F}]^+$; 184 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CNCCF}_3]^+$; 158 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CCF}_3]^+$; 103 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}]^+$; 43 $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$.

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{F}_6\text{NO}_2$ (337,22)

Ber. C 49,86 H 2,69 N 4,15,
Gef. C 50,30 H 2,88 N 4,14.

2-Ethynyl-2-methyl-6-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-4H-1,3,5-dioxazin (9)

Ausbeute: 18% (0,6 g). – Sdp.: 71 °C/0,1 Torr. – IR (CCl_4): 3298; 2109; 1649; 1578 cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1,98$ (s, 3H, CH_3); 2,39 (s, 1H, Alkin-H); 7,26–7,67 (m, 3H, Aromaten-H); 7,93–8,17 ppm (m, 2H, Aromaten-H). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 29,3$ (CH_3); 73,7 (Alkin-CH); 78,8 (Alkin-C); 84,7 (m, C-4); 92,5 (C-2); 120,1 (q, $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 288$ Hz, CF_3); 121,1 (q, $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 288$ Hz, CF_3); 161,4 (C-6); 128,5, 128,8, 130,4, 133,4 ppm (Aromaten-C). – ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -0,7$ (q, $^2J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 9,5$ Hz, 3F); 1,7 ppm (q, $^2J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 9,5$ Hz, 3F). – MS: $m/e = 337$ $[\text{M}]^+$; 269 $[\text{M}-\text{CH}_3\text{COCCH}]^+$; 268 $[\text{M}-\text{CF}_3]^+$; 200 $[\text{M}-\text{O}=\text{C}=\text{CH}(\text{COCH}_3)]^+$; 105 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+$.

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{F}_6\text{NO}_2$ (337,22)

Ber. C 49,86 H 2,69 N 4,15,
Gef. C 50,06 H 2,80 N 4,17.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung sowie der HOECHST AG, Frankfurt/Main, für großzügige Chemikalienspenden. N. S. ist der WASAG-Stiftung für ein Stipendium zu Dank verpflichtet.

- [1] W. Steglich, K. Burger, M. Dürr und E. Burgis, *Chem. Ber.* **107**, 1488 (1974).
- [2] K. Burger, R. Ottlinger und J. Albanbauer, *Chem. Ber.* **110**, 2114 (1977).
- [3] K. Burger und S. Penninger, *Synthesis* **1978**, 524.
- [4] a) U. Waßmuth, Dissertation, Technische Universität, München (1983);
b) H. Partscht, Dissertation, Technische Universität, München (1985);
c) E. Huber, Dissertation, Technische Universität, München (1986);
d) K. Geith, Dissertation, Technische Universität, München (1988);
e) N. Sewald, Diplomarbeit, Technische Universität, München (1988);
f) N. Sewald, Dissertation, in Vorbereitung;
g) T. Kahl, Dissertation, Technische Universität, München (1988).
- [5] H. Wollweber, Diels-Alder-Reaktion, Georg Thieme, Stuttgart (1972); Literaturzusammenfassung siehe dort.
- [6] G. Desimoni und G. Tacconi, *Chem. Rev.* **75**, 651 (1975); Literaturzusammenfassung siehe dort.
- [7] J. Sauer und R. Sustmann, *Angew. Chem.* **92**, 773 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 779 (1980); Literaturzusammenfassung siehe dort.
- [8] K. Burger, W.-D. Roth, K. Einhellig und L. Hatzelmann, *Chem. Ber.* **108**, 273 (1975).
- [9] a) I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim-New York (1979), S. 102; Literaturzusammenfassung siehe dort;
b) T. L. Gilchrist und R. C. Storr, *Organic Reactions and Orbital Symmetry*, Cambridge University Press, Cambridge (1979)², S. 70; Literaturzusammenfassung siehe dort.
- [10] a) K. Burger und H. Partscht, *Chem.-Ztg.* **106**, 303 (1982);
b) K. Burger, E. Huber, W. Schöntag und H. Partscht, *Chem.-Ztg.* **110**, 79 (1986).
- [11] a) K. Burger, W. Schöntag und U. Waßmuth, *Z. Naturforsch.* **37b**, 1669 (1982);
b) K. Burger, H. Goth, W. Schöntag und J. Firl, *Tetrahedron* **38**, 287 (1982);
c) K. Burger und H. Goth, *Angew. Chem.* **92**, 836 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 810 (1980);
d) K. Burger, W. Schöntag und J. Firl, *Chem.-Ztg.* **105**, 380 (1981).
- [12] a) G. Jäger, *Chem. Ber.* **105**, 137 (1972);
b) E. R. Larson und S. Danishefsky, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 1975.
- [13] K. Burger, E. Huber, W. Schöntag und R. Ottlinger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 945.
- [14] a) K. Burger, U. Waßmuth, E. Huber, D. Neugebauer, J. Riede und K. Ackermann, *Chem.-Ztg.* **107**, 271 (1983);
b) D. Neugebauer, J. Riede, K. Ackermann, K. Burger und U. Waßmuth, *Chem.-Ztg.* **107**, 274 (1983).
- [15] a) J. Elguero, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 1925;
b) E. C. Taylor und J. J. Turchi, *Chem. Rev.* **79**, 181 (1979); Literaturzusammenfassung siehe dort;
c) R. Huisgen, *Angew. Chem.* **92**, 979 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 947 (1980); Literaturzusammenfassung siehe dort.
- [16] E. Erba, M. L. Gelmi und D. Pocar, *Chem. Ber.* **121**, 1519 (1988).
- [17] N. R. Easton, D. R. Cassady und R. D. Dillard, *J. Org. Chem.* **30**, 3084 (1965).
- [18] G. Fräter, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4517.
- [19] a) G. Capozzi, C. Caristi, M. Gattuso und G. Stagno d'Alcontres, *Tetrahedron Lett.* **22**, 3325 (1981);
b) G. Capozzi, C. Caristi und M. Gattuso, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1**, 255 (1984).
- [20] G. P. Chiusoli, M. Costa, P. Pergreffi, S. Reverberi und G. Salerno, *Gazz. Chim. Ital.* **115**, 691 (1985).
- [21] a) C. Giordano, *Gazz. Chim. Ital.* **104**, 849 (1974);
b) C. Giordano, *Gazz. Chim. Ital.* **105**, 1265 (1975).
- [22] K. Burger und N. Sewald, *Synthesis*, im Druck.
- [23] J. Baldwin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 734.
- [24] K. Burger, N. Sewald, E. Huber, R. Ottlinger und W. Schöntag, in Vorbereitung.
- [25] K. Burger, N. Sewald, E. Huber, U. Waßmuth und H. Partscht, in Vorbereitung.
- [26] W. Schöntag, Diplomarbeit, Technische Universität, München (1980).
- [27] K. Burger, E. Huber, N. Sewald und H. Partscht, *Chem.-Ztg.* **110**, 83 (1986).
- [28] K. Burger und K. Einhellig, *Chem. Ber.* **106**, 3421 (1973).
- [29] K. Burger, J. Albanbauer und F. Manz, *Chem. Ber.* **107**, 1823 (1974); Literaturzusammenfassung siehe dort.
- [30] G. Bianchi, C. de Micheli und R. Gandolfi, *Angew. Chem.* **91**, 781 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 721 (1979).