

Carben-Reaktionen, VI¹⁾

Addition von Dimethoxycarben an Heterodiene

Reinhard W. Hoffmann*, Klaus Steinbach und Werner Lilienblum

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
D-3550 Marburg an der Lahn, Lahnberge

Eingegangen am 25. September 1975

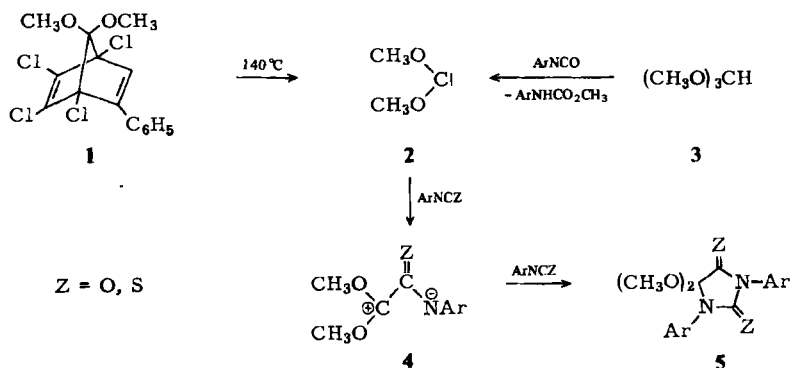
Dimethoxycarben (**2**) addiert sich an eine Reihe von *N*-Acyliminen des Hexafluoroacetons (**6**) zu den Oxazolinen **7**. Durch Konkurrenzversuche konnte gezeigt werden, daß bei der Einwirkung von **6** auf Orthoameisensäureester (**3**) freies Dimethoxycarben (**2**) auftritt.

Carbene Reactions, VI¹⁾

Addition of Dimethoxycarbene to Heterodienes

Dimethoxycarbene (**2**) has been added to *N*-acylimines of hexafluoroacetone (**6**) forming oxazolines **7**. It has been shown by competition experiments, that free dimethoxycarbene is generated in the reactions of **6** with trimethyl orthoformate (**3**).

Der Nachweis, daß Dimethoxycarben (**2**) sowohl bei der Thermolyse von **1**, als auch bei der Umsetzung von Arylisocyanaten mit Orthoameisensäure-trimethylester (**3**) als Zwischenstufe auftritt, war durch Konkurrenzversuche mit den Abfängern Arylisocyanat/Phenylsenföhl geführt worden ²⁾.



Diese Versuche waren dadurch kompliziert, daß **2** von den Heterocumulenen über die 1,3-Dipole zu 1:2-Addukten **5** abgefangen wurde, so daß im Prinzip vier verschiedene

¹⁾ V. Mitteil.: R. W. Hoffmann und R. Schüttler, Chem. Ber. 108, 844 (1975).

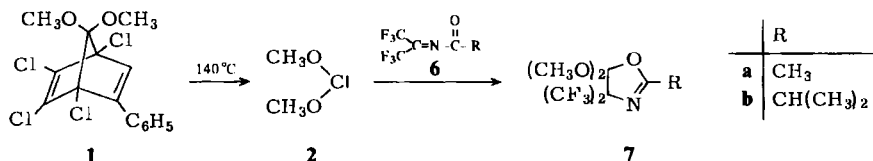
²⁾ R. W. Hoffmann, K. Steinbach und B. Dittrich, Chem. Ber. 106, 2174 (1973).

1:2-Addukte **5** entstehen konnten. Einfachere Verhältnisse wären in den Fällen zu erwarten, in denen sich Dimethoxycarben zu einem 1:1-Addukt abfangen läßt.

Unter den bekannten Additions-Reaktionen des Dimethoxycarbens³⁾ erschienen allerdings die an Fumarester oder die an substituierte Styrole zu diesem Zweck ungeeignet; ersteres wegen der Labilität der Addukte, letzteres wegen der Polymerisationstendenz der Styrole und der schlechten Adduktausbeuten. Andererseits wurde bereits früher formuliert⁴⁾, daß die Oxazoline **7** bei der Umsetzung von Orthoameisensäure-triäthylester mit *N*-Acyliminen des Hexafluoracetons (**6**) über eine Addition des Diäthoxycarbens an **6** entstehen. Insofern lag es nahe, die Addition von Dimethoxycarben an diese und andere Heterodiene zu untersuchen.

Addition von Dimethoxycarben an *N*-Acylimine des Hexafluoracetons

Die benötigten *N*-Acylimine des Hexafluoracetons (**6**) wurden nach dem Verfahren von Dürr⁵⁾ hergestellt.



Nach Erhitzen von **1** in überschüssigem **6a** auf 130–140°C im Bombenrohr gewann man durch präparative Gaschromatographie das leicht flüchtige Oxazolin **7a**. Die gaschromatographisch bestimmte Rohausbeute betrug 60%. In gleicher Weise wurden aus **6b** 65%⁶⁾ **7b** erhalten.

Diese Substanz wie auch weitere Oxazoline wurden zum Vergleich nach dem Verfahren von Knunyants⁴⁾ aus Orthoameisensäure-trimethylester (**3**) und **6** dargestellt. Dabei erhielt man neben **7** auch **10**, das jeweils mit Proben identisch war, die durch Umsetzung von **6** mit Methanol⁴⁾ gewonnen wurden.

Die Umsetzung von **6** mit Orthoameisensäureester **3** dürfte obenstehendem Verlauf folgen, wobei bemerkenswert ist, daß sich aus den NMR-Spektren der rohen Reaktionsmischung keine Hinweise auf die Bildung eines Adduktes **9** ergeben, während bei der Umsetzung von **3** mit Arylisocyanaten die reversible Bildung entsprechender Addukte nachgewiesen werden konnte⁷⁾. Somit bleibt offen, ob das Dimethoxycarbeniumion **8** im Ionenpaar reversibel mit dem Anion zu **9** kombiniert oder unmittelbar zu **2** deprotoniert⁸⁾ wird.

³⁾ R. W. Hoffmann, W. Lilienblum und B. Dittrich, Chem. Ber. 107, 3395 (1974).

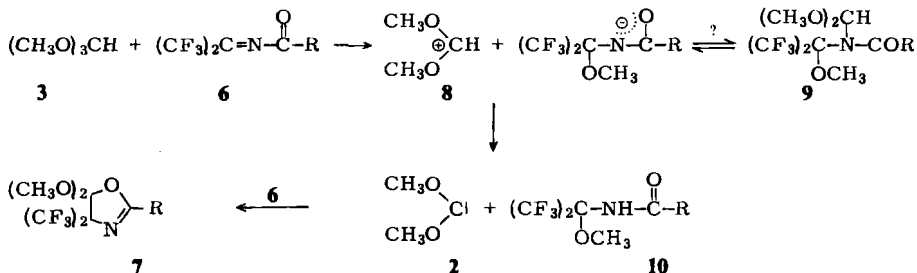
⁴⁾ Yu. A. Zeifman, N. P. Gambaryan, L. A. Simonyan, R. B. Minasyan und I. L. Knunyants, Zh. Obshch. Khim. 37, 2476 (1967) [C. A. 69, 2919 (1968)].


⁵⁾ M. Dürr, Dissertation, Techn. Univ. München 1970; W. Steglich, K. Burger, M. Dürr und E. Burgis, Chem. Ber. 107, 1488 (1974).

⁶⁾ Da **1** nur zu einem Teil Dimethoxycarben (**2**) abspaltet, bezieht sich die Ausbeute auf die Menge des gebildeten Tetrachlorbiphenyls, die der Menge des freigesetzten **2** äquivalent ist. Vgl. I. c. 2, 3).

⁷⁾ H. v. Brachel und R. Merten, Angew. Chem. 74, 872 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1, 592 (1962); M. Reiffen, Diplomarbeit, Univ. Marburg 1974.

⁸⁾ R. A. Olofson, S. W. Walinsky, J. P. Marino und J. L. Jernow, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6554 (1968).



	R	Ausbeuten 7		10
		roh	isoliert	
b	(CH ₃) ₂ CH-	74		38
	(CH ₃) ₃ C-		52	48
d			40	33
e	CH ₃ O-	70		53

Bei der Deprotonierung von Dimethoxycarbenium-tetrafluoroborat mit Natriumhydrid⁹⁾ in Gegenwart von 6c erhielt man, wie erwartet, 7c. Allerdings war die Ausbeute mit 14% gering, da das Dimethoxycarbeniumion auch mit 2, 6 oder 10 abreagieren dürfte.

Die oben beschriebenen Versuche legen nahe, daß sich Dimethoxycarben glatt in 1,4-Position an die N-Acylimine des Hexafluoracetons addiert. Dies entspricht Beobachtungen über die Addition von Dichlorcarben¹⁰⁾, (Dimethylamino)methoxycarben¹¹⁾, Bis(methylthio)carben¹¹⁾, aber auch der von Isonitrilen¹²⁾ oder Phosphiten¹³⁾ an 6 zu Oxazolinen. Auch bei der Umsetzung der Alkoxy- oder Dimethylamino-carben-chrom-pentacarbonyl-Komplexe mit 6 wurden Oxazoline erhalten¹⁰⁾.

Konkurrenzversuche

Ob bei der Umsetzung von 3 mit 6, wie von Knunyants⁴⁾ formuliert, ein Dialkoxycarben auftritt, läßt sich durch Konkurrenzversuche klären, bei denen 2 einmal aus der gesicherten²⁾ Carben-Quelle 1, zum anderen aus 3 in Gegenwart zweier verschiedener N-Acylimine 6 des Hexafluoracetons erzeugt wird. Dabei erweist es sich als vorteilhaft, daß sich die resultierenden 1:1-Addukte (7) dank ihrer Flüchtigkeit leicht gaschromatographisch bestimmen lassen. Die Addukte 7 erwiesen sich unter den Reaktionsbedingungen als stabil. Deswegen wurde 1 in einem mehr als zehnfachen Überschuß verschiedener Mischungen der Abfänger 6d und 6c zersetzt. In Abb. 1 ist das Ausbeute-Verhältnis der Addukte 7d und 7c als Funktion der Abfängerverhältnisse dargestellt. Die lineare Abhängigkeit zeigt an, daß

⁹⁾ Vgl. T. Nakai und M. Okawara, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1970**, 907; M. Begtrup, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1975**, 334; Acta Chem. Scand., Ser. B **29**, 141 (1975); G. Doleschall, Tetrahedron Lett. **1975**, 1889.

¹⁰⁾ E. O. Fischer, K. Weiß und K. Burger, Chem. Ber. **106**, 1581 (1973), dort weitere Literatur.

¹¹⁾ K. Steinbach, Dissertation, Univ. Marburg 1974.

¹²⁾ N. P. Gambaryan, E. M. Rokhlin, Yu. V. Zeifman, C. C. Yun und I. L. Knunyants, Angew. Chem. **78**, 1008 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 947 (1966).

¹³⁾ K. Burger, J. Fehn und E. Möll, Chem. Ber. **104**, 1826 (1971).

nur eine produktbestimmende Stufe abgefangen wird. Aus der Steigung errechnet sich die Konkurrenzkonstante k_{6d}/k_{6c} bei 130°C zu 5.29 ± 0.3 ¹⁴⁾. Führt man dieselbe Versuchsserie mit Orthoameisensäure-trimethylester (3) als Carben-Quelle aus, so ergab sich die Konkurrenzkonstante übereinstimmend zu 5.27 ± 0.1 . Ausgehend von 3 wurde noch ein weiterer Wert bei 100°C zu 4.93 ± 0.4 bestimmt.

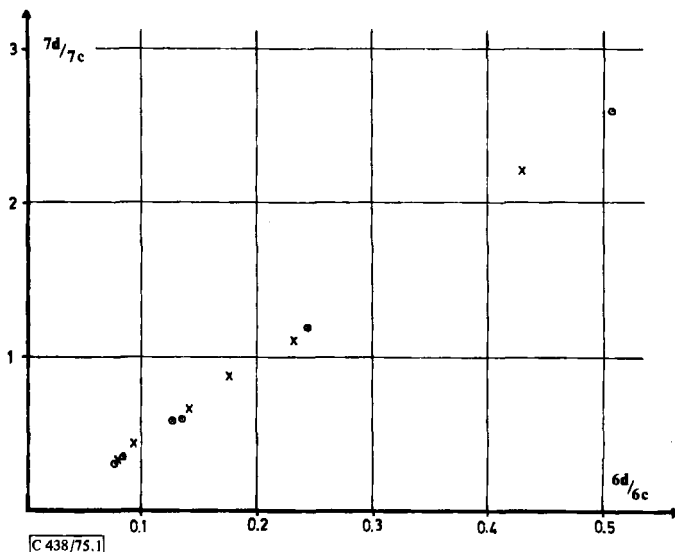


Abb. 1. Bestimmung der Konkurrenzkonstanten für Dimethoxycarben (○ aus 3, x aus 1)

Die Übereinstimmung der Konkurrenzkonstanten zeigt¹⁵⁾, daß ausgehend von 1 oder 3 jeweils die gleiche produktbestimmende Zwischenstufe abgefangen wurde, für die, wie schon früher argumentiert²⁾, nur die Struktur des Dimethoxycarbens (2) in Frage kommt.

Damit ließ sich das von Knunyants⁴⁾ vorgeschlagene Auftreten von Dialkoxycarbenen bei der Umsetzung von 3 mit 6 experimentell bestätigen.

Versuche mit weiteren Heterodienen

Da bereits einige 1,4-Additionen des Dichlorcarbens¹⁶⁾ und des Difluorcarbens¹⁷⁾ an Heterodiene beschrieben sind, regte uns die unproblematische Addition von 2 an

¹⁴⁾ Die Fehlerbreite gibt das 95 %-Vertrauensintervall wieder und wurde nach dem Verfahren von E. Weber berechnet: E. Weber, Grundriß der biologischen Statistik, 7. Aufl., S. 343, G. Fischer Verlag, Stuttgart 1972.

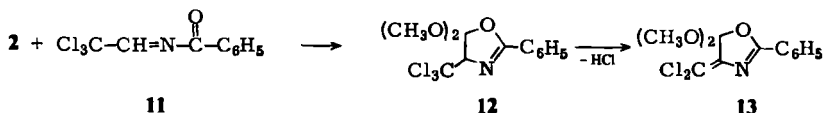
¹⁵⁾ Auf eine zusätzliche Absicherung durch den Nachweis, daß die Zerfallsgeschwindigkeit von 1 unabhängig von der Anwesenheit von 6 ist, wurde verzichtet.

¹⁶⁾ D. Seyferth und H. Shih, J. Org. Chem. 39, 2329, 2336 (1974).

¹⁷⁾ P. Hodge, J. A. Edwards und J. H. Fried, Tetrahedron Lett. 1966, 5175.

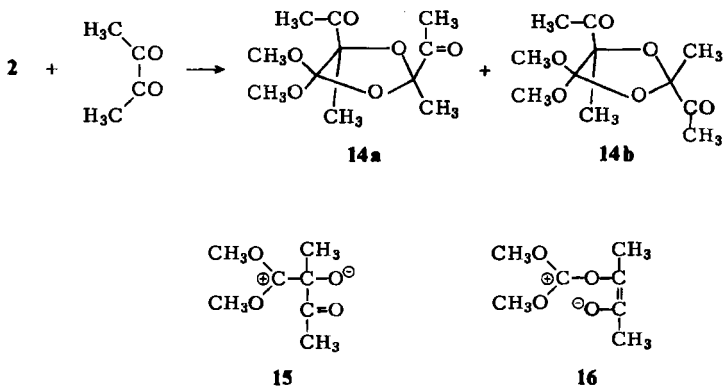
N-Acylimine des Hexafluoracetons dazu an, die Addition von **2** an andere Heterodiene zu untersuchen.

Bei der Thermolyse von **1** in *N*-Benzoylchloralimin (**11**) resultierte in 53%⁶⁾ eine Substanz **13**, die nur noch zwei Chloratome enthielt.



Auf Grund der spektroskopischen Daten dürfte es sich um **13** handeln, das durch Abspaltung von HCl¹⁸⁾ aus dem erwarteten **12** hervorgegangen ist. Eine Addition von **2** an Benzoyl- oder Methoxycarbonylisocyanat gelang nicht¹⁹⁾, obwohl Isonitrile, die als nucleophile Carbene aufgefaßt werden können, sich bereitwillig an diese Heterodiene addieren²⁰⁾. Um zu prüfen, ob sich Dimethoxycarben (**2**) an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen addiert²¹⁾, wurde **1** in einer Reihe von Substanzen – Zimtaldehyd, Methylvinylketon, Mesityloxid, Benzylidenacetophenon, Benzylidencyclohexanon – zersetzt. Nach Abziehen der niedrigsiedenden Komponenten i. Vak. wurde im ¹H-NMR-Spektrum der rohen Reaktionsmischung nach Methoxylsignalen gesucht, die von Addukten herühren könnten. Wenn überhaupt derartige Signale auftauchten, ließ sich aus deren Intensität abschätzen, daß die Ausbeuten unter 10% liegen mußten, so daß auf eine weitere Aufarbeitung verzichtet wurde. Insofern reicht wohl die Nucleophilie des Dimethoxycarbens nicht aus, um eine Addition an einfache α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen zu erreichen, dagegen reagierte **2** aber glatt mit Tetracyclon²²⁾.

1,2-Diketone addieren Trialkylphosphite in einer 1,4-Addition²³⁾. Da sich Dimethoxycarben (**2**) hinsichtlich der Addition an die *N*-Acylimine des Hexafluoracetons wie ein



¹⁸⁾ Vgl.: M. S. Raasch, J. Org. Chem. **40**, 161 (1975).

¹⁹⁾ R. W. Hoffmann und B. Dittrich, Versuche 1970.

²⁰⁾ R. Neidlein, Chem. Ber. **97**, 3476 (1964).

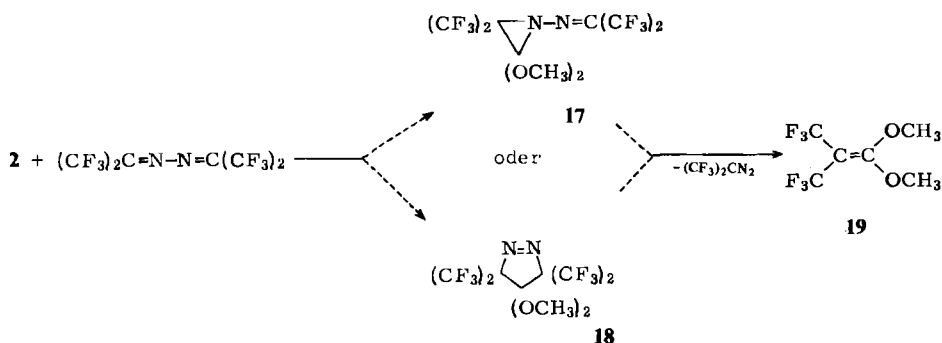
²¹⁾ Zur Reaktion anderer nucleophiler Carbene mit α,β -ungesättigten Ketonen siehe S. I. Burmistrov, S. E. Kondrat'eva und G. V. Sandul, Zh. Org. Khim. **8**, 394 (1972) [C. A. **76**, 140643f (1972)].

²²⁾ W. Lilienblum, Dissertation, Univ. Marburg 1975.

²³⁾ G. Pfundt und G. O. Schenck in J. Hamer, Ed., 1,4-Cycloaddition Reactions, S. 379, Academic Press, New York 1967.

Phosphit¹³⁾ verhält, untersuchten wir, ob sich **2** ebenfalls an 1,2-Diketone addiert²⁴⁾. Nach Thermolyse von **1** in Gegenwart von Benzil ließ sich kein Addukt fassen, dagegen gewann man nach Thermolyse in *Diacetyl* in 57proz. Ausbeute⁶⁾ eine 1.4:1-Mischung zweier isomerer 1:2-Addukte **14**. Die Strukturzuordnung basiert auf den sehr einfachen ¹H-NMR-Spektren.

Damit verhält sich *Diacetyl* gegenüber **2** wie Hexafluoracetone²⁵⁾. Deswegen vermuten wir, daß die Reaktion über **15** als Primäraddukt abläuft. Eine Addition zu **16** kann auf Grund der vorliegenden Daten jedoch nicht ausgeschlossen werden, da der Ringschluß von **16** zu einem 1,3-Dioxol möglicherweise reversibel ist. Auch gegenüber dem sehr reaktiven Heterodien *Hexafluoracetoneazin* verhielt sich **2** weder wie ein Phosphit²⁶⁾ noch wie ein Isonitril²⁷⁾. Vielmehr führte die Reaktion in 67proz. Ausbeute⁶⁾ zu **19**, das in seinen spektroskopischen Daten mit Literaturangaben²⁸⁾ übereinstimmte.



Es muß offen bleiben, ob die Reaktion über **17** wie bei den Phosphiten²⁶⁾ oder über **18** abläuft, da aus beiden Addukten, wie auch aus offenkettigen polaren Zwischenstufen, eine Eliminierung von Hexafluordiazopropan möglich erscheint²⁹⁾. Bei der Thermolyse von **1** in Benzalazin ließen sich keine nennenswerten Mengen eines Adduktes nachweisen.

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die gewährte Unterstützung, sowie der *BASF Aktiengesellschaft* und der *Deutschen Shell-Chemie GmbH* für Chemikalienspenden. Privatdozent Dr. K. Burger, München, danken wir für die Überlassung von Hexafluoracetoneazin und für wertvolle Ratschläge.

²⁴⁾ Für andere Versuche zur Addition nucleophiler Carbene an 1,2-Diketone siehe S. I. Burmistrov und S. E. Kondrat'eva, *Zh. Org. Khim.* **7**, 616 (1971) [*C. A.* **75**, 5798z (1971)].

²⁵⁾ R. A. Braun, *J. Org. Chem.* **31**, 1147 (1966).

²⁶⁾ K. Burger, W. Thenn, J. Fehn, A. Gieren und P. Narayanan, *Chem. Ber.* **107**, 1526 (1974).

²⁷⁾ K. Burger, W. Thenn und H. Schickaneder, *J. Fluorine Chem.* **6**, 59 (1975).

²⁸⁾ M. V. Urushadze, E. G. Abduganiev, E. M. Rokhlin und I. L. Knunyants, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1972**, 1347 [*C. A.* **77**, 125843y (1972)].

²⁹⁾ Für die Bildung von Diazoalkanen durch (1 + 2)- oder (3 + 2)-Cycloelimminierung s. z. B. R. K. Müller, D. Felix, J. Schreiber und A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **53**, 1479 (1970); R. Fusco, G. Bianchetti, D. Pocar und R. Ugo, *Chem. Ber.* **96**, 802 (1963).

Experimenteller Teil³⁰⁾

1. *5,5-Dimethoxy-2-methyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2-oxazolin (7a)*: 1.50 g (4.13 mmol) **1** wurden in wenig Methylenchlorid gelöst und mit 6.00 g (29 mmol) 2-Acetylimino-1,1,1,3,3,3-hexafluorpropan 1 h im Bombenrohr auf 140°C erhitzt. Anschließend wurde zunächst das überschüssige Imin, dann die Produkte aus einem Bad von 80–100°C i. Vak. abdestilliert. Im Rückstand wurde das Verhältnis von 2,3,4,5-Tetrachlorbiphenyl zu 2,3,4-Trichlorbiphenyl-5-carbonsäure-methylester ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt.

Aus dem Destillat wurde das Oxazolin **7a** durch präp. Gaschromatographie (1.6 m × 25 mm Säule mit 5% SE 30 auf Chromosorb G, AW DMCS, 120°C, 550 ml N₂/min) abgetrennt: farblose Kristalle vom Schmp. 35–39°C. Die Ausbeute wurde im rohen Reaktionsgemisch gaschromatographisch zu 60%⁶⁾ bestimmt (2.8 m × 3.2 mm Säule mit 4% SE 52 auf Chromosorb G, AW DMCS, 110°C, 50 ml N₂/min).

IR (CHCl₃): 3000, 1680, 1460, 1400, 1290, 1250, 1120, 1075, 1030, 975, 915 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.5 (s, 6H), 7.8 (s, 3H).

C₈H₉F₆NO₃ (281.2) Ber. C 34.18 H 3.22 N 4.98 Gef. C 34.10 H 3.10 N 4.95

2. *2-Isopropyl-5,5-dimethoxy-4,4-bis(trifluormethyl)-2-oxazolin (7b)*

a) Aus **1**: 1.50 g (4.13 mmol) **1** wurden mit 7.05 g (30 mmol) 2-Isobutyrylimino-1,1,1,3,3,3-hexafluorpropan (**6b**) umgesetzt, wie unter 1. beschrieben: 65%⁶⁾ **7b** als farbloses Öl.

IR (Film): 3000, 1660, 1470, 1290, 1220, 1080, 1030, 980, 920 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.5 (s, 6H), 7.3 (m, 1H), 8.7 (d, 6H).

C₁₀H₁₃F₆NO₃ (309.2) Ber. C 38.84 H 4.23 N 4.52 Gef. C 38.65 H 4.06 N 4.55

b) Aus *Orthoameisensäure-trimethylester* (**3**): 530 mg (5 mmol) **3** wurden mit 7.05 g (30 mmol) **6b** umgesetzt wie unter 1. beschrieben. Durch Gaschromatographie (1.6 m × 25 mm Säule mit Apiezon M auf Chromosorb G, AW DMCS, 130°C, 550 ml N₂/min) wurden 560 mg (1.81 mmol) **7b** abgetrennt, die in ihren Eigenschaften mit dem oben gewonnenen Produkt übereinstimmen. Die im Rohgemisch gaschromatographisch bestimmte Ausbeute betrug 74%.

Weiterhin trennte man 505 mg (1.9 mmol) 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-isobutyrylamino-2-methoxypropan (**10b**) ab, das mit einem unter 6. beschriebenen Produkt identisch war.

3. *2-tert-Butyl-5,5-dimethoxy-4,4-bis(trifluormethyl)-2-oxazolin (7c)*: 212 mg (2 mmol) **3** wurden mit 2.49 g (10 mmol) 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-(pivaloylimino)propan (**6c**) umgesetzt, wie unter 2b) beschrieben. Durch Gaschromatographie (1.6 m × 25 mm Säule mit 5% SE 30 auf Chromosorb G, AW DMCS, 130°C, 500 ml N₂/min) erhielt man 340 mg (1.05 mmol) **7c** als farbloses Öl.

IR (Film): 3000, 1670, 1495, 1470, 1290, 1255, 1235, 1175, 1105, 1070, 1030, 985, 910, 715 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.5 (s, 6H), 8.8 (s, 9H).

C₁₁H₁₅F₆NO₃ (323.2) Ber. C 40.87 H 4.67 N 4.33 Gef. C 41.06 H 4.68 N 4.36

Weiterhin isolierte man 273 mg (0.97 mmol) 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-methoxy-2-(pivaloylamino)propan (**10c**) als farbloses Öl, das mit einem unter 6. gewonnenen Produkt identisch war.

4. *2-(p-Fluorphenyl)-5,5-dimethoxy-4,4-bis(trifluormethyl)-2-oxazolin (7d)*: 318 mg (3 mmol) **3** wurden mit 2.87 g (10 mmol) 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-(p-fluorbenzoylimino)propan (**6d**) wie unter 2b) umgesetzt. Durch Gaschromatographie (1.6 m × 25 mm Säule mit 5% SE 30 auf Chromosorb G, AW DMCS, 150°C, 550 ml N₂/min) erhielt man 430 mg (1.19 mmol) **7d** als farblose Kristalle vom Schmp. 39–41°C (nach Sublimation i. Vak.).

IR (Film): 2980, 1675, 1615, 1520, 1280, 1250, 1230, 1060, 1030, 970, 880 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.9–3.1 (m, 4H), 6.4 (s, 6H).

C₁₃H₁₀F₇NO₃ (361.2) Ber. C 43.23 H 2.79 N 3.87 Gef. C 43.35 H 2.77 N 3.91

³⁰⁾ Alle Temperaturangaben sind unkorrigiert.

Weiterhin erhielt man 320 mg (1 mmol) 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-(*p*-fluorbenzoylamino)-2-methoxypropan (**10d**), das mit einem unter 6. erhaltenen Produkt identisch war.

5. 2,5,5-Trimethoxy-4,4-bis(trifluormethyl)-2-oxazolin (**7e**): 530 mg (5 mmol) **3** wurden mit 4.46 g (20 mmol) 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-(methoxycarbonylimino)propan (**6e**) wie unter 2b) umgesetzt. Durch Gaschromatographie (1.6 m \times 25 mm Säule mit 5% SE 30 auf Chromosorb G, AW DMCS, 110°C, 500 ml N₂/min) erhielt man 656 mg (2.21 mmol) **7e** als farbloses Öl. Die gaschromatographisch bestimmte Rohausb. betrug 70%.

IR (Film): 2980, 1680, 1390, 1290, 1230, 1080, 1030 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.0 (s, 3H), 6.5 (s, 6H).

C₈H₉F₅NO₄ (297.2) Ber. C 32.34 H 3.05 N 4.71 Gef. C 32.19 H 3.00 N 4.67

Weiterhin gewann man 680 mg (2.67 mmol) 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-methoxy-2-(methoxycarbonylamino)propan (**10e**) als farbloses Öl, das mit einem nach 6. gewonnenen Produkt übereinstimmte.

6. Darstellung der 2-Acylamino-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-methoxypropane (**10**)

a) 0.51 g (2.05 mmol) 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-(pivaloylimino)propan (**6c**) wurden zu 2 ml Methanol gegeben. Nach Entfernen des überschüssigen Methanols i. Vak. verblieb 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-methoxy-2-(pivaloylamino)propan (**10c**) als farbloses Öl in quantitativer Ausb., Sdp. 152 bis 156°C.

IR (Film): 3450, 3000, 1725, 1525, 1290, 1240, 1110, 1020, 730, 710 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 4.0 (s, breit, 1H), 6.4 (s, 3H), 8.75 (s, 9H).

C₉H₁₃F₆NO₂ (281.2) Ber. C 38.45 H 4.66 N 4.98 Gef. C 38.60 H 4.70 N 4.96

Analog wurden dargestellt:

b) 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-(isobutyrylamino)-2-methoxypropan (**10b**): Schmp. 85–86°C. — IR (CHCl₃): 3450, 3000, 1735, 1520, 1285, 1240, 1150, 1020, 970, 915 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 4.2 (s, breit, 1H), 6.4 (s, 3H), 7.5 (m, 1H), 8.8 (d, 6H).

C₈H₁₁F₆NO₂ (267.2) Ber. C 35.97 H 4.15 N 5.24 Gef. C 36.03 H 4.16 N 5.26

c) 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-(*p*-fluorbenzoylamino)-2-methoxypropan (**10d**): Schmp. 77–78°C. — IR (CHCl₃): 3450, 3000, 1720, 1615, 1510, 1290, 1240, 1140, 1075, 1010, 855 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.0–3.1 (m, 4H), 3.7 (s, breit, 1H), 6.4 (s, 3H).

C₁₁H₈F₇NO₂ (319.2) Ber. C 41.40 H 2.52 N 4.39 Gef. C 41.48 H 2.60 N 4.30

d) 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-methoxy-2-(methoxycarbonylamino)propan (**10e**): Sdp. 133–136°C. — IR (Film): 3320, 3000, 1750, 1540, 1300, 1250, 1130, 1060, 1020 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 4.2 (s, breit, 1H), 6.2 (s, 3H), 6.4 (s, 3H).

C₆H₇F₆NO₃ (255.1) Ber. C 28.25 H 2.76 N 5.49 Gef. C 28.40 H 2.91 N 5.52

7. Deprotonierung des Dimethoxycarbeniumions (**8**) in Gegenwart von 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-(pivaloylimino)propan (**6c**): Zu 1.05 g (4.2 mmol) **6c** in 1 ml Methylenchlorid und 55 mg (2.3 mmol) Natriumhydrid wurden unter Rühren langsam 210 mg (1.3 mmol) Dimethoxycarbenium-tetrafluoroborat gegeben. Nach weiteren 15 min wurde mit 1 ml Hexan versetzt und zentrifugiert. Im Überstand ließ sich gaschromatographisch (2.8 m \times 3.2 mm Säule mit 4% SE 52 auf Chromosorb G, AW DMCS, 100°C, 40 ml N₂/min oder 45 m \times 0.25 mm Säule mit DC 200, 90°C, 2 at Helium) **7c** in 14proz. Ausb. nachweisen.

8. Konkurrenzversuche mit den Abfängern **6d/6c**

a) Ausgehend von **1**: Das Gemisch der Imine **6** wurde mit einer Lösung von 1.82 mg (5 μ mol) **1** in 10 μ l Methylenchlorid versetzt und im Bombenrohr 30 min auf 130°C erhitzt. Das Verhältnis der Oxazoline **7d** und **7c** wurde gaschromatographisch (3.9 m \times 3.2 mm Säule mit 4% SE 52 auf

Chromosorb G, AW DMCS, 60–180°C, Aufheizrate 6°C/min, 45 ml N₂/min) bestimmt. Eich-Diagramme zeigen, daß die erhaltenen Flächenverhältnisse mit dem Faktor 0.816 multipliziert werden müssen, um die Molverhältnisse zu erhalten.

a) Ausgehend von **1** bei 130°C

Abfänger			
6d	6c	Molverhältnis 6d/6c	Produkte Flächenverhältnis 7d/7c
32.2 mg	350.1 mg	0.079	0.418
47.1 mg	441.9 mg	0.092	0.543
31.7 mg	193.8 mg	0.142	0.809
26.2 mg	128.0 mg	0.177	1.06
43.6 mg	163.3 mg	0.231	1.35
43.4 mg	87.9 mg	0.429	2.71

b) Ausgehend von **3** bei 130°C

Abfänger			
6d	6c	Molverhältnis 6d/6c	Produkte Flächenverhältnis 7d/7c
32.4 mg	364.3 mg	0.079	0.42
41.5 mg	425.3 mg	0.085	0.45
28.7 mg	196.9 mg	0.126	0.725
45.6 mg	294.3 mg	0.134	0.735
30.2 mg	107.3 mg	0.244	1.46
41.0 mg	70.3 mg	0.508	3.18

c) Ausgehend von **3** bei 100°C

Abfänger			
6d	6c	Molverhältnis 6d/6c	Produkte Flächenverhältnis 7d/7c
51.0 mg	406.6 mg	0.108	0.67
52.4 mg	319.7 mg	0.142	0.84
44.4 mg	234.7 mg	0.164	0.97
46.2 mg	181.1 mg	0.22	1.39
44.7 mg	87.2 mg	0.446	2.69

9. *Thermolyse von 1 in N-Benzoylchloralimin (11)*: 3.0 g (8.25 mmol) **1** wurden in 10.0 g (40 mmol) **11** gelöst und im Laufe einer Stunde zu 2.00 g (8.0 mmol) auf 140°C erhitztem **11** getropft. Nach einer weiteren Stunde bei 140°C wurde das überschüssige **11** i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit Petroläther (60–70°C)/Äther (8:2) über 150 g Kieselgel (0.05–0.2 mm) chromatographiert. Dabei gewann man 1.10 g (3.8 mmol) 2,3,4,5-Tetrachlorbiphenyl und 1.80 g einer Mischfraktion von 2,3,4-Trichlorbiphenyl-5-carbonsäure-methylester und **13**. Dieses Gemisch wurde erneut mit

$\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ (1:1) über 70 g Kieselgel chromatographiert, wobei 1.25 g (4.0 mmol) Trichlorbiphenyl-carbonsäure-methylester und 0.58 g (53 %^{6b}) **13** als farblose Kristalle vom Schmp. 88–90°C anfielen.

IR (CHCl_3): 1655 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ = 2.0 und 2.6 (m, 5 H), 6.6 (s, 6 H). – MS: m/e = 287, M^+ , Isotopenspitzen für 2 Cl.

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}_3$ (288.1) Ber. C 49.59 H 3.88 N 4.52 Gef. C 50.03 H 3.84 N 4.86

10. *Thermolyse von 1 in Diacetyl*: 8.61 g (0.10 mol) frisch dest. wasserfreies Diacetyl und 7.32 g (20 mmol) **1** wurden mit 25 ml wasserfreiem Benzol unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluß im Bombenrohr 3 h auf 125°C erhitzt. Nach Öffnen wurden das Benzol und überschüssiges Diacetyl unter Feuchtigkeitsausschluß abdestilliert. Die Ausb. an Tetrachlorbiphenyl wurde im Rückstand gaschromatographisch (3% SE 30 auf Chromosorb G, 1.6 m × 0.3 cm, 210°C, 4 at N_2) zu 58% bestimmt.

Die Fraktionierung über eine 15 cm lange Spaltrohrkolonne ergab 1.61 g (57 %^{6b}) 2,4-Diacetyl-5,5-dimethoxy-2,4-dimethyl-1,3-dioxolan (**14**) vom Sdp. 67°C/0.01 Torr. Laut $^1\text{H-NMR}$ lagen die beiden Isomeren im Verhältnis 1.4:1 vor.

IR (Film): 3000, 2950, 2850, 1720, 1450, 1420, 1375, 1355, 1250, 1170, 1110, 1040, 1010, 940, 910 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): τ = 6.79 (I), 6.83 (II), 6.93 (I), 7.00 (II), (4s, 4 CH_3O), 7.80 (II), 7.83 (I), 7.96 (I), 7.98 (II) (4s, 4 CH_3CO), 8.62, 8.66, 8.70 (3s, 4 CH_3). (CDCl_3): τ = 6.56 (I), 6.65 (II), 6.68 (II), 6.76 (I) (4s, 4 CH_3O), 7.68, 7.71, 7.72 (3s, 4 CH_3CO), 8.39 (II), 8.45 (I), 8.56 (I), 8.68 (II) (4s, 4 CH_3).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (246.2) Ber. C 53.63 H 7.32 Gef. C 53.82 H 7.35

11. *Thermolyse von 1 in Hexafluoracetazin*: 3.3 g (10 mmol) Azin und 3.66 g (10 mmol) **1** in 20 ml wasserfreiem Benzol wurden unter Feuchtigkeitsausschluß im Bombenrohr 6 h auf 125°C erhitzt, wobei durch das Sieden der schwereren Azinphase für gute Durchmischung im Bombenrohr gesorgt wurde. Nach Öffnen und Abdestillieren des überschüssigen Azins sowie des Lösungsmittels wurde die Ausbeute an Tetrachlorbiphenyl wie unter 10. zu 64% bestimmt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohgemisches in CCl_4 enthielt außer den Signalen des Biphenylgemisches noch ein Singulett bei τ 6.3. Die Fraktionierung des Rohgemisches über eine Spaltrohrkolonne MS 150 ergab 0.97 g (67 %^{6b}) Bis(trifluormethyl)ketendimethylacetal (**19**) vom Sdp. 55°C/15 Torr.

IR (Film): 2950, 2850, 1660, 1470, 1440, 1360, 1310, 1280, 1230, 1200, 1140, 1060, 1000, 940, 750, 710 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ = 6.15 (s, CH_3O). – $^{19}\text{F-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ extern): δ = 57.3 ppm (s, CF_3).

$\text{C}_6\text{H}_6\text{F}_6\text{O}_2$ (224.1) Ber. C 32.16 H 2.70 Gef. C 32.59 H 2.97 N 0.55

[438/75]