

# CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

106. Jahrg. Nr. 1

S. 1—378

Über eine  $[3 + 1]$ -Cycloaddition, II<sup>1,2)</sup>

## Reaktionen von 4,5-Dihydro-1,3,5-oxazaphosph(V)olen, VI<sup>3)</sup>

Klaus Burger\*, Josef Fehn und Evi Müller

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität München,  
D-8000 München 2, Arcisstraße 21

Eingegangen am 3. August 1972

4,5-Dihydro-1,3,5-oxazaphosph(V)ole **1** reagieren mit Isonitrilen zu disubstituierten 3-Imino-4,4-bis(trifluormethyl)-1-azetinen **2** unter Eliminierung von Phosphorsäureestern. Eine Nitril-ylid-Zwischenstufe wird angenommen.

On a  $[3 + 1]$  Cycloaddition, II<sup>1,2)</sup>

Reactions of 4,5-Dihydro-1,3,5-oxazaphosph(V)olen, VI<sup>3)</sup>

4,5-Dihydro-1,3,5-oxazaphosph(V)oles **1** react with isonitriles to yield disubstituted 3-imino-4,4-bis(trifluoromethyl)-1-azetines **2** with elimination of phosphoric acid esters. The reaction should proceed *via* nitrile ylides.

$[3 + 1]$ -Cycloadditionen sind ein bisher sehr selten verwirklichtes Schema<sup>4,5)</sup>. Einem bei tiefen Temperaturen erhaltenen 1:1-Addukt von Phosphiten und Ozon wurde aufgrund des <sup>31</sup>P-Kernresonanzspektrums Vierringstruktur mit pentakovalentem Phosphor zugeschrieben<sup>6-8)</sup>; der Heterocyclus zerfällt bereits bei Raumtemperatur oder darunter unter Cyclo-

1) I. Mittel.: K. Burger und J. Fehn, Angew. Chem. **84**, 35 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. **11**, 47 (1972).

2) K. Burger, vorgetragen beim 4. European Symposium on Fluorine Chemistry, August 1972, Ljubljana/Jugoslawien.

3) V. Mittel.: K. Burger und J. Fehn, Chem. Ber. **105**, 3814 (1972).

4) R. Huisgen, Angew. Chem. **80**, 329 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 321 (1968).

5) L. Paquette, Principles of Modern Heterocyclic Chemistry, S. 338, Benjamin, New York 1968.

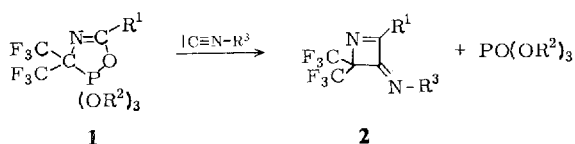
6) Q. E. Thompson, J. Amer. chem. Soc. **83**, 845 (1961).

7) R. W. Murray und M. L. Kaplan, J. Amer. chem. Soc. **90**, 537 (1968).

8) M. E. Brennan, Chem. Commun. **1970**, 956.

eliminierung von Singulett-Sauerstoff. Produkte einer [3+1]-Cycloaddition wurden mehrmals als Zwischenstufe von Mehrstufenprozessen postuliert<sup>9,10)</sup>, doch gelang die Synthese von stabilen Vierring-Systemen nach diesem Prinzip erst in jüngster Zeit<sup>1,11)</sup>.

Vor kurzem berichteten wir über thermisch<sup>12)</sup> und photochemisch<sup>13)</sup> ausgelöste [3+2]-Cycloeliminierungen an 4,5-Dihydro-1,3,5-oxazaphosph(V)olen **1**<sup>14)</sup>. Unter Eliminierung von Phosphorsäureester entstehen Nitril-ylide, eine erstmals von *Huisgen* erhaltene 1,3-dipolare Spezies<sup>15,16)</sup>, die durch Adduktbildung abgefangen werden kann. Als Dipolarophil können auch Isonitrile<sup>17)</sup> eingesetzt werden, um die aus **1** entstehenden Nitril-ylide aufzunehmen. Den Produkten dieser [3+1]-Cycloaddition schreiben wir aufgrund der IR-Absorption bei 1725–1705 (–C=N–<sub>exocycl.</sub>) und 1650–1600 cm<sup>-1</sup> (–C=N–<sub>endocycl.</sub>) (Tab. 1) und der NMR-Daten (Tab. 2), sowie der Massenspektren (Tab. 5) die Struktur von disubstituierten 3-Imino-4,4-bis-(trifluormethyl)-1-azetinen **2** zu.



Tab. 1. Dargestellte 2-Alkyl(2-Aryl)-3-alkylimino(3-arylimino)-4,4-bis(trifluormethyl)-1-azetine **2**, IR-Spektren (cm<sup>-1</sup>) \*)

<b>2</b>	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	C=N (exocycl.)	C=N (endocycl.)
<b>a</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	1715	1650 <sup>a)</sup>
<b>b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	1715	b)
<b>c</b>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> –C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	1712	1632 <sup>b)</sup>
<b>d</b>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	1725	1618 <sup>b)</sup>
<b>e</b>	<i>p</i> -Cl–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	1715	b)
<b>f</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1710	1645 <sup>a)</sup>
<b>g</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1705	1630 <sup>a)</sup>
<b>h</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> –C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1725	b)
<b>i</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> –C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1725	b)

\*) IR-Spektren als Filme<sup>a)</sup> bzw. in KBr<sup>b)</sup>.

<sup>9)</sup> R. A. Olofson, W. R. Thompson und J. S. Michelman, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1863 (1964).

<sup>10)</sup> E. Ciganek, J. org. Chemistry **35**, 862 (1970).

<sup>11)</sup> J. A. Deyrup, Tetrahedron Letters [London] **1971**, 2191.

<sup>12)</sup> K. Burger und J. Fehn, Angew. Chem. **83**, 761 (1971), Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 728 (1971); K. Burger und J. Fehn, Angew. Chem. **83**, 762 (1971), Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 729 (1971).

<sup>13)</sup> K. Burger und J. Fehn, Tetrahedron Letters [London] **1972**, 1263.

<sup>14)</sup> K. Burger, J. Fehn und E. Moll, Chem. Ber. **104**, 1826 (1971).

<sup>15)</sup> R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm und H. Wagenhofer, Angew. Chem. **74**, 31 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 50 (1962).

<sup>16)</sup> R. Huisgen et al., Chem. Ber. **105**, 1258 (1972).

<sup>17)</sup> I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knupfer und K. Offermann, Angew. Chem. **77**, 492 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 472 (1965).

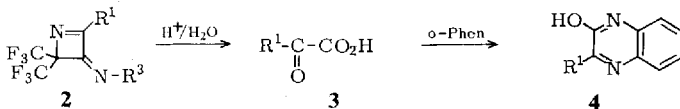
Tab. 2. NMR-Daten der Verbindungen 2,  $\delta$  (ppm),  $J$  (Hz) \*)

2	R <sup>1</sup>		R <sup>3</sup>	
a	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	9 H	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	10 H
	1.33 (s)		1.25–2.0	1 H
			3.55 (m) breit	
b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3 H	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	10 H
	7.35–7.65 (m)	2 H	1.25–2.0	1 H
	8.10–8.36 (m)		3.55 (m) breit	
c	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> –C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3 H	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	10 H
	2.42 (s)	2 H	1.20–2.05	1 H
	7.25 (d, 8.0)		3.5 (m) breit	
	8.08 (d, 8.0)			
d	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3 H	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	10 H
	3.83 (s)	2 H	1.25–2.0	1 H
	6.91 (d, 8.8)		3.55 (m) breit	
	8.11 (d, 8.8)			
e	<i>p</i> -Cl–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2 H	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	10 H
	7.50 (d, 8.5)	2 H	1.20–2.05	1 H
	8.18 (d, 8.5)		3.55 (m) breit	
f	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	9 H	CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3 H
	1.33 (s)		1.47 (d, 6.5)	1 H
			4.70 (q, 6.5)	5 H
			7.24 (s)	
g	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3 H	CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3 H
	7.15–7.6 (m)	2 H	1.57 (d, 6.5)	1 H
	8.08–8.30 (m)		4.83 (d, 6.5)	5 H
			7.15–7.6 (m)	
h	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	9 H	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> –C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2 H
	1.40 (s)		6.91 (d, 8.8)	2 H
			8.23 (d, 8.8)	
i	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3 H	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> –C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2 H
	7.35–7.75 (m)	2 H	6.98 (d, 9.0)	2 H
	8.0–8.3 (m)		8.26 (d, 9.0)	

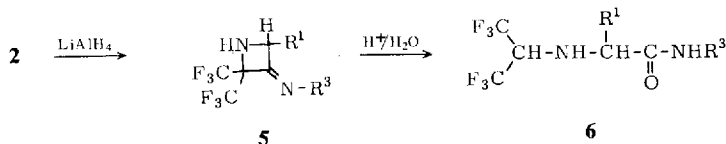
\*) Varian-Gerät A 60, Lösungsmittel CCl<sub>4</sub>, TMS als innerer Standard.

2-Alkyl- bzw. 2-Aryl-1-azetine wurden erst in letzter Zeit durch Pyrolyse von Cyclopropylaziden<sup>18)</sup> sowie durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus *N*-Chlor-2-phenylazetidinen<sup>19)</sup> zugänglich; vorher waren nur einige von  $\beta$ -Lactamen abgeleitete 2-Alkoxy-, 2-Alkylthio- und 2-Chlor-1-azetine bekannt<sup>20–22)</sup>.

Für die Struktur 2 spricht ferner das Auftreten von  $\alpha$ -Ketosäuren 3 bei der sauren Hydrolyse von 2, die als 3-R<sup>1</sup>-2-hydroxychinoxaline<sup>23, 24)</sup> 4 charakterisiert wurden.

18) A. B. Levy und A. Hassner, J. Amer. chem. Soc. **93**, 2051 (1971).19) R. G. Kostyanovskii, I. M. Gella und Kh. Khafizov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **4**, 893 (1971); C. A. **75**, 62815 (1971).20) G. Pifferi, P. Consonni, G. Pelizza und E. Testa, J. heterocycl. Chem. **4**, 619 (1967).21) D. Bormann, Liebigs Ann. Chem. **725**, 124 (1969).22) A. Hassner, J. O. Currie, A. S. Steinfeld und R. F. Atkinson, Angew. Chem. **82**, 772 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 731 (1970).23) H. Burton und C. W. Shoppee, J. chem. Soc. [London] **1937**, 546.24) J. H. Boyer und D. Straw, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1642 (1953).

Die Hydrierung von **2** mit überschüssigem  $\text{LiAlH}_4$  in absol. Tetrahydrofuran führt zu 3-Iminoazetidinen **5**, Produkten mit erhalten gebliebener exocyclischer Doppelbindung ( $1735\text{--}1725\text{ cm}^{-1}$ ); die Hydrolyse von **5b** liefert unter C–C-Spaltung<sup>25–27)</sup> *N*-[2,2,2-Trifluor-1-(trifluormethyl)äthyl]phenylglycin-cyclohexylamid (**6**).



Tab. 3. Dargestellte Verbindungen **5** und **6**, IR-Spektren ( $\text{cm}^{-1}$ ) \*)

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	NH	C=N	—NH—CO—
<b>5a</b>	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_6\text{H}_{11}$	3280—3160	1735 <sup>a)</sup>	
<b>5b</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_{11}$	3345	1728 <sup>b)</sup>	
<b>6</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_{11}$	3270		1640 1570 <sup>b)</sup>

\*) IR-Spektren als Film<sup>a)</sup> bzw. in  $\text{KBr}^{\text{b)}$ .

Tab. 4. NMR-Daten der Verbindungen **5** und **6**,  $\delta$  (ppm), *J* (Hz) \*)

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	CH	NH
<b>5a</b>	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 0.97 (s) 9 H	$\text{C}_6\text{H}_{11}$ 1.2—2.0 (m) 10 H ca. 3.4 (m) 1 H	4.35 (d, 8.5)	2.48 (d, 8.5)
<b>5b</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$ 7.2—7.6 (m) 5 H	$\text{C}_6\text{H}_{11}$ 0.8—2.0 (m) 10 H ca. 3.1 (m) 1 H	5.63 (d, 8.0)	3.03 (d, 8.0)
<b>6</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$ 7.38 (s) 5 H	$\text{C}_6\text{H}_{11}$ 1.0—2.1 (m) 10 H ca. 3.7 (m) 1 H	3.52 (hh, 11.5, 6.5) 4.58 (s)	2.88 (d, 11.5) 6.25 (d, 10.0)

\*) Lösungsmittel  $\text{CCl}_4$  (**5a**, **5b**),  $\text{CDCl}_3$  (**6**).

## Massenspektrometrie

Die Zerfallsschemata für die Verbindungen **2** stützen die vorgeschlagene Struktur der 3-Imino-1-azetidine. Das Fragment größter Intensität besitzt in allen Fällen die Masse  $m/e = \text{M} - \text{R}^3\text{NC}$ . Der für die Abspaltung von  $\text{R}^1\text{CN}$  aus **2** charakteristische Peak bei  $m/e = 259$  fehlt bei den hydrierten Produkten **5**. Das Fragment  $\text{M} - \text{R}^3\text{NC}$  ist jedoch, wenn auch in verminderter Intensität, vorhanden. Das spricht für das Vorhandensein einer exocyclischen Doppelbindung in **5**. In Spuren enthalten die Verbindungen **2** zuweilen das Dimerisationsprodukt der Nitril-ylide, sowie Peaks

<sup>25)</sup> A. L. Henne und C. W. Francis, J. Amer. chem. Soc. **75**, 992 (1953).

<sup>26)</sup> R. N. Haszeldine, J. chem. Soc. [London] **1953**, 1748.

<sup>27)</sup> M. Hauptschein und R. A. Braun, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4930 (1955).

der Masse  $M + 16$ ; denn die in geringer Menge durch eine [4+1]-Cycloeliminierung der 4,5-Dihydro-1,3,5-oxazaphosph(V)ole **1** auftretenden *N*-(Hexafluorisopropyliden)-carbonsäureamide sind ebenfalls zu Cycloadditionen befähigt<sup>28)</sup>.

Tab. 5. Massenspektren einiger Vertreter von **2**, **5**

Nr.	M	M-F	M-R <sup>1</sup>	M-C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	M-R <sup>3</sup>	M-R <sup>1</sup> CN	M-R <sup>3</sup> NC	M-R <sup>3</sup> NC-CH <sub>3</sub>
2a	342			260		259	233	218
2b	362	343		280		259	253 254	
2c	376	357		294		259	267	
2d	392	373		310		259	283	
2e	396	376		314		259	287	
	397	377		315			288	
	398			316			289	
	399			317			290	
5a	343 344 345	325	287				235	220
5b	363 364 365	345			281		254 255	

Nr.	M-R <sup>3</sup> NC-F		M-R <sup>3</sup> NC-CF <sub>3</sub>		R <sup>3</sup> NC <sup>+</sup>	R <sup>1</sup> CN <sup>+</sup>	R <sup>3</sup> <sup>+</sup>	R <sup>1</sup> <sup>+</sup>
2a	214				109 110	83 84	83	57
2b	234	190	184	115	108 109	103 104	83	77
2c	248	204	198	128 129	109	116 117 118	83	90 91
2d	264	220	214	145		133 134 135	83	
2e	267 268					137 138 139 140	83	
5a	216	205	179		110		83	
5b	235 236		199	117	110	104 106	83	

Über weitere Reaktionen dieses Typs, sowie über die Reaktionsweise der beschriebenen 1-Azetine berichten wir an anderer Stelle. Mechanistische Studien sind im Gange.

Den Herren Professoren Dr. G. Kresze und I. Ugi danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung, dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium, sowie Herrn A. Richter für die gewissenhafte Durchführung der Elementaranalysen.

<sup>28)</sup> N. P. Gambaryan, E. M. Rokhlin, Yu. V. Zeifman, L. A. Simonyan und I. L. Knunyants, Dokl. Akad. Nauk SSSR **166**, 864 (1966), C. A. **64**, 15861 (1966); Yu. V. Zeifman, N. P. Gambaryan und R. B. Minasyan, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. **1965**, 1910, C. A. **64**, 2155 (1966).

## Experimenteller Teil

**2-R<sup>1</sup>-3-(R<sup>3</sup>-imino)-4,4-bis(trifluormethyl)-1-azetine 2:** 20 mmol 5,5,5-Trimethoxy-2-R<sup>1</sup>-4,4-bis(trifluormethyl)-4,5-dihydro-1,3,5-oxazaphosph(V)ol (1) werden mit 20 mmol Isonitril in 50 ml absol. Benzol 12–24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und des bei der Reaktion entstandenen Phosphorsäureesters i. Vak. wird fraktioniert bzw. aus Methanol oder Methanol/Wasser umkristallisiert.

Tab. 6. Ausbeuten, Siedepunkte bzw. Schmelzpunkte und elementaranalytische Daten der Verbindungen 2

2	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	Sdp./Torr Schmp.	Ausb. (%)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N		
a	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	48°/0.1	80	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> (342.3)	Ber. 52.63 5.89 8.18 Gef. 52.90 5.71 8.17		
b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	61°	82	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> (362.3)	Ber. 56.36 4.45 7.73 Gef. 56.77 4.47 8.07		
c	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	77°	84	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> (376.4)	Ber. 57.41 4.82 7.43 Gef. 57.24 4.55 7.74		
d	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	93°	78	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O (392.4)	Ber. 55.07 4.62 7.13 Gef. 54.90 4.41 7.21		
e	<i>p</i> -Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	82°	76	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> ClF <sub>6</sub> N <sub>2</sub> (396.8)	Ber. 51.46 3.81 7.06 Gef. 51.47 3.91 7.08		
f	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	58°/0.2	75	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> (364.3) · 1/10 PO(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Ber. 54.93 5.02 7.41 Gef. 55.34 5.22 7.24		
g	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	110°/0.3	45	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> (384.3) · 1/9 PO(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Ber. 57.76 3.75 6.97 Gef. 57.96 3.88 6.85		
h	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	104°	60	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> F <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (381.3)	Ber. 47.24 3.43 11.02 Gef. 47.10 3.78 10.64		
i	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	151°	65	C <sub>17</sub> H <sub>9</sub> F <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (401.3)	Ber. 50.88 2.26 10.47 Gef. 50.71 2.57 10.46		

**Hydrolyse von 2-R<sup>1</sup>-3-(R<sup>3</sup>-imino)-4,4-bis(trifluormethyl)-1-azetinen 2:** 5 mmol 2 werden in Methanol mit 2 ml 6 N HCl 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird eingedampft, mehrmals mit Benzol nachdestilliert und der Rückstand mit Äther digeriert. Dabei bleibt Cyclohexylamin-hydrochlorid vom Schmp. 200–204° zurück. Das nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltene Öl kristallisiert beim Anreiben; es wird in Essigester aufgenommen und mit überschüssigem *o*-Phenylendiamin in Essigester versetzt. Aus dieser Lösung kristallisiert das 3-R<sup>1</sup>-2-hydroxychinoxalin 4 nach mehrtägigem Stehenlassen in feinen Nadeln aus. Die Umkristallisation erfolgt aus Äthanol.

4	R <sup>1</sup>	Schmp.	Lit.-Schmp.
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	249°	248° 23, 24, 29)
b	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	275°	269° 29)

**2-R<sup>1</sup>-3-(cyclohexylimino)-4,4-bis(trifluormethyl)azetidine 5:** 20 mmol 2 werden in absol. Tetrahydrofuran mit überschüssigem LiAlH<sub>4</sub> 5 h unter Rückfluß gekocht; danach wird in Eiswasser eingebracht und mehrmals mit Äther extrahiert. Der nach Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand wird durch Destillation oder Sublimation i. Vak. gereinigt.

<sup>29)</sup> F. Weygand, W. Steglich und H. Tanner, Liebigs Ann. Chem. **658**, 128 (1962).

5	R <sup>1</sup>	Sdp./Torr Schmp.	Ausb. (%)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		
					C	H	N
<b>a</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	53—54°/0.1	65	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> (344.4)	Ber. 52.32 Gef. 52.33	6.44 7.07	8.14 8.22
<b>b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	66°	68	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> (364.4)	Ber. 56.04 Gef. 55.77	4.98 5.14	7.69 7.96

*N*-[2,2,2-Trifluor-1-(trifluormethyl)äthyl]phenylglycin-cyclohexylamid (**6**): 1.82 g (5 mmol) **5b** werden in 15 ml Äthanol und 2 ml konz. Salzsäure 5 h unter Rückfluß erhitzt. Das nach dem Eindampfen zurückbleibende Öl wird mit Äther digeriert. Die Ätherauszüge geben nach dem Eindampfen 1.35 g (71 %) **6** vom Schmp. 123° (Petroläther).

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O (382.4) Ber. C 53.39 H 5.27 N 7.33 Gef. C 53.62 H 5.30 N 7.20

[297/72]