

# 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 Elimmierung von Phosphorsäureestern. Eine Nitrilylid-Zwischenstufe wird angenommen.

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

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

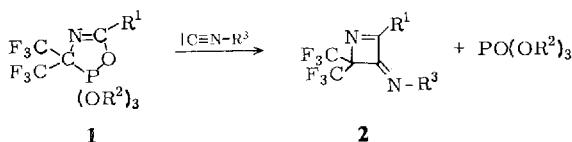
4,5-Dihydro-1,3,5-oxazaphosph(V)oles **1** react with isonitriles to yield disubstituted 3-imino-4,4-bis(trifluoromethyl)-1-azetines **2** with elimination of phosphoric acid esters. The reaction should proceed *via* nitrile ylides.

[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) L. Mitteil.: *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. Mitteil.: *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 ( $\text{cm}^{-1}$ )<sup>\*)</sup>

<b>2</b>	<b>R<sup>1</sup></b>	<b>R<sup>3</sup></b>	<b>C=N (exocycl.)</b>	<b>C=N (endocycl.)</b>
<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>.

- 9) *R. A. Olofson, W. R. Thompson und J. S. Michelman*, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1863 (1964).
  - 10) *E. Ciganek*, J. org. Chemistry **35**, 862 (1970).
  - 11) *J. A. Deyrup*, Tetrahedron Letters [London] **1971**, 2191.
  - 12) *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).
  - 13) *K. Burger und J. Fehn*, Tetrahedron Letters [London] **1972**, 1263.
  - 14) *K. Burger, J. Fehn und E. Moll*, Chem. Ber. **104**, 1826 (1971).
  - 15) *R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm und H. Wagenhofer*, Angew. Chem. **74**, 31 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 50 (1962).
  - 16) *R. Huisgen et al.*, Chem. Ber. **105**, 1258 (1972).
  - 17) *I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knupfer und K. Offermann*, Angew. Chem. **77**, 492 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 472 (1965).

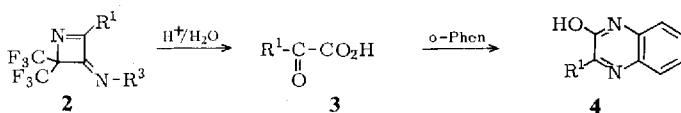
Tab. 2. NMR-Daten der Verbindungen **2**,  $\delta$  (ppm),  $J$  (Hz)<sup>a)</sup>

<b>2</b>	$R^1$		$R^3$
<b>a</b>	$C(CH_3)_3$ 1.33 (s)	9 H	$C_6H_{11}$ 1.25–2.0 3.55 (m) breit 1 H
<b>b</b>	$C_6H_5$ 7.35–7.65 (m) 8.10–8.36 (m)	3 H 2 H	$C_6H_{11}$ 1.25–2.0 3.55 (m) breit 1 H
<b>c</b>	$p\text{-CH}_3\text{---}C_6H_4$ 2.42 (s) 7.25 (d, 8.0) 8.08 (d, 8.0)	3 H 2 H 2 H	$C_6H_{11}$ 1.20–2.05 3.5 (m) breit 1 H
<b>d</b>	$p\text{-CH}_3O\text{---}C_6H_4$ 3.83 (s) 6.91 (d, 8.8) 8.11 (d, 8.8)	3 H 2 H 2 H	$C_6H_{11}$ 1.25–2.0 3.55 (m) breit 1 H
<b>e</b>	$p\text{-Cl---}C_6H_4$ 7.50 (d, 8.5) 8.18 (d, 8.5)	2 H 2 H	$C_6H_{11}$ 1.20–2.05 3.55 (m) breit 1 H
<b>f</b>	$C(CH_3)_3$ 1.33 (s)	9 H	$CH(CH_3)C_6H_5$ 1.47 (d, 6.5) 4.70 (q, 6.5) 7.24 (s) 3 H 1 H 5 H
<b>g</b>	$C_6H_5$ 7.15–7.6 (m) 8.08–8.30 (m)	3 H 2 H	$CH(CH_3)C_6H_5$ 1.57 (d, 6.5) 4.83 (d, 6.5) 7.15–7.6 (m) 3 H 1 H 5 H
<b>h</b>	$C(CH_3)_3$ 1.40 (s)	9 H	$p\text{-NO}_2\text{---}C_6H_4$ 6.91 (d, 8.8) 8.23 (d, 8.8) 2 H 2 H
<b>i</b>	$C_6H_5$ 7.35–7.75 (m) 8.0–8.3 (m)	3 H 2 H	$p\text{-NO}_2\text{---}C_6H_4$ 6.98 (d, 9.0) 8.26 (d, 9.0) 2 H 2 H

<sup>a)</sup> Varian-Gerät A 60, Lösungsmittel  $CCl_4$ , 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- $R^1$ -2-hydroxychinoxaline<sup>23, 24)</sup> **4** charakterisiert wurden.



<sup>18)</sup> A. B. Levy und A. Hassner, J. Amer. chem. Soc. **93**, 2051 (1971).

<sup>19)</sup> R. G. Kostyanovskii, I. M. Gella und Kh. Khafizov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **4**, 893 (1971); C. A. **75**, 62815 (1971).

<sup>20)</sup> G. Pifferi, P. Consonni, G. Pelizza und E. Testa, J. heterocycl. Chem. **4**, 619 (1967).

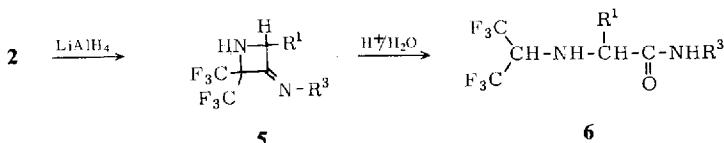
<sup>21)</sup> D. Bormann, Liebigs Ann. Chem. **725**, 124 (1969).

<sup>22)</sup> A. Hassner, J. O. Currie, A. S. Steinfeld und R. F. Atkinson, Angew. Chem. **82**, 772 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 731 (1970).

<sup>23)</sup> H. Burton und C. W. Shoppee, J. chem. Soc. [London] **1937**, 546.

<sup>24)</sup> J. H. Boyer und D. Straw, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1642 (1953).

Die Hydrierung von **2** mit überschüssigem LiAlH<sub>4</sub> in absol. Tetrahydrofuran führt zu 3-Iminoazetidinen **5**, Produkten mit erhalten gebliebener exocyclischer Doppelbindung (1735–1725 cm<sup>-1</sup>); 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 (cm<sup>-1</sup>)<sup>a)</sup>

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	NH	C=N	–NH–CO–
<b>5a</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	3280–3160	1735 <sup>a)</sup>	
<b>5b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	3345	1728 <sup>b)</sup>	
<b>6</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	3270		1640 1570 <sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> IR-Spektren als Film<sup>a)</sup> bzw. in KBr<sup>b)</sup>.

Tab. 4. NMR-Daten der Verbindungen **5** und **6**, δ (ppm), J (Hz)<sup>a)</sup>

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

<sup>a)</sup> Lösungsmittel CCl<sub>4</sub> (**5a**, **5b**), CDCl<sub>3</sub> (**6**).

### Massenspektrometrie

Die Zerfallsschemata für die Verbindungen **2** stützen die vorgeschlagene Struktur der 3-Imino-1-azetine. Das Fragment größter Intensität besitzt in allen Fällen die Masse *m/e* = M – R<sup>3</sup>NC. Der für die Abspaltung von R<sup>1</sup>CN aus **2** charakteristische Peak bei *m/e* = 259 fehlt bei den hydrierten Produkten **5**. Das Fragment M – R<sup>3</sup>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. Haupschein 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>	
<b>2a</b>	342			260		259	233	218	
<b>2b</b>	362	343		280		259	253	254	
<b>2c</b>	376	357		294		259	267		
<b>2d</b>	392	373		310		259	283		
<b>2e</b>	396	376		314		259	287		
	397	377		315			288		
	398			316			289		
	399			317			290		
<b>5a</b>	343	325	287				235	220	
	344								
	345								
<b>5b</b>	363	345			281		254		
	364						255		
	365								
Nr.	M-R <sup>3</sup> NC-CH <sub>3</sub>			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>
<b>2a</b>	214					109 110	83 84	83	57
<b>2b</b>	234		190	184	115	108 109	103 104	83	77
<b>2c</b>	248		204	198	128 129	109	116 117 118	83	90 91
<b>2d</b>	264		220	214	145		133 134 135	83	
<b>2e</b>	267 268						137 138 139 140	83	
<b>5a</b>	216	205		179			110	83	
<b>5b</b>	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**

<b>2</b>	<i>R</i> <sup>1</sup>	<i>R</i> <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*-Phenyldiamin 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.

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

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 eingebbracht 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	6.44	8.14
<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	4.98	7.69

*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]