

FRIEDRICH WEYGAND und WOLFGANG STEGLICH

Über einen ungewöhnlich leichten
Austausch der Sulfonylgruppe gegen nucleophile Reste bei
2.2.2-Trifluor-1-äthansulfonyl-*N*-acyl-äthylaminen *)

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 28. Juli 1964)

Die Darstellung von 2.2.2-Trifluor-1-äthansulfonyl-*N*-acyl-äthylaminen (VI) wird beschrieben, die mit Nucleophilen wie Alkoholaten, Phenolaten, Mercaptiden, Aminen, Natriumborhydrid, Grignard-Reagentien und CH-aciden Verbindungen unter Austritt von Sulfinat reagieren. Es entstehen 1-substituierte Derivate der 2.2.2-Trifluor-*N*-acyl-äthylamine. Die Reaktion verläuft nach einem Eliminierungs-Additions-Mechanismus, wie sich insbesondere aus dem abweichenden Verhalten des 2.2.2-Trifluor-1-äthansulfonyl-*N*-phthaloyl-äthylamins mit *p*-Nitro-thiophenolat ergibt. Hierbei entsteht 1-Phthalimido-2.2-bis-*p*-nitro-phenylmercapto]-1-äthansulfonyl-äthylen.

Einfache aliphatische Sulfone sind gegen Basen recht stabil¹⁾. Die Möglichkeit, den Sulfonylrest unter relativ milden Bedingungen gegen andere Reste auszutauschen, beschränkt sich auf einige Sonderfälle. So reagieren Sulfone, die am β -ständigen Kohlenstoffatom ein aktives Wasserstoffatom tragen, mit nucleophilen Reagentien unter Eliminierung von Sulfinsäure²⁾. Beispiele hierfür sind 1.2-Disulfone^{3,4)}, β -Acyl-⁵⁾, β -Alkoxy-carbonyl-⁶⁾, β -Cyan-⁷⁾ und β -Nitro-sulfone⁸⁾. Besonders leicht verläuft die Reaktion, wenn das die Sulfonylgruppe tragende Kohlenstoffatom noch mit einem weiteren elektronenanziehenden Substituenten verbunden ist⁹⁾.

In all diesen Fällen wird unter Eliminierung von Sulfinsäure zunächst ein Olefin gebildet, das unter dem Einfluß der konjugierten elektronenanziehenden Gruppe in einer Michael-Addition vorhandenes Nucleophil anlagern kann^{4,10)}.

*) Auszugsweise vorgetragen 2. Int. Symposium on Fluorine Chemistry, Juli 1962, Estes Park, Colo., USA.

1) G. W. FENTON und C. K. INGOLD, J. chem. Soc. [London] 1930, 705; R. CONNOR in H. GILMAN, Organic Chemistry, Vol. I, S. 873, 2. Aufl., J. WILEY & SONS, New York 1942.

2) E. STUFFER, Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 1408, 3226 [1890].

3) R. OTTO und H. DAMKÖHLER, J. prakt. Chem. 30, 171, 321 [1884].

4) A. T. KADER und G. J. M. STIRLING, J. chem. Soc. [London] 1962, 3686.

5) R. FUSCO, S. ROSSI und R. VITALI, Rend. Ist. lombardo Sci. Lettere, Pt. I., Cl. Sci. mat. natur. 94 A, 87 [1960], C. A. 55, 10367 [1961].

6) W. AUTENRIETH, Liebigs Ann. Chem. 259, 332 [1890]; E. BAUMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 2272 [1891].

7) W. E. TRUCE und F. E. ROBERTS JR., J. org. Chemistry 28, 593 [1963].

8) C. L. ARCUS und P. A. HALLGARTEN, J. chem. Soc. [London] 1958, 4214.

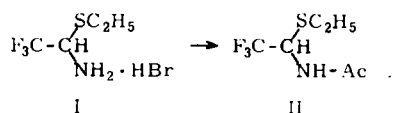
9) H. J. BACKER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 70, 92 [1951].

10) E. P. KOHLER und M. REIMER, J. Amer. chem. Soc. 31, 163 [1904].

Auch einige heterocyclische Sulfone zeigen reaktionsfähige Sulfonylreste¹¹⁾. Voraussetzung hierfür ist, daß die Sulfonylgruppe am Kohlenstoffatom einer C=N-Doppelbindung sitzt, das in den meisten Fällen noch ein weiteres Heteroatom trägt.

In der vorliegenden Mitteilung wird nun über einige besonders reaktionsfähige Sulfone berichtet, die sich schon bei Raumtemperatur, oft unter Wärmeentwicklung, mit einer Vielzahl nucleophiler Reagentien umsetzen.

Das aus 2-Trifluormethyl-pseudooxazolonen-(5)¹²⁻¹⁴⁾ mit Äthylmercaptan in HBr/Eisessig in guter Ausbeute zugängliche 2.2.2-Trifluor-1-äthylmercapto-äthylaminhydrobromid (I)¹³⁾ kann leicht acyliert oder tosyliert werden.



Einen Überblick über die dargestellten *N*-Acylverbindungen II gibt Tab. 1.

Tab. 1. *N*-Acyl- und *N*-Sulfonyl-2.2.2-trifluor-1-äthylmercapto-äthylamine $\text{F}_3\text{C}-\begin{array}{l} \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}^{\text{H}} \\ \diagdown \\ \text{NH}-\text{Ac} \end{array}$

Verbindung	Acyl	% Ausb.	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen		
					C	H	N
IIa	CH ₃ CO-	87	102°	C ₆ H ₁₀ F ₃ NOS (201.2)	Ber. 35.81 Gef. 36.01	5.01 5.14	6.96 6.55
IIb	CF ₃ CO-	78	73°	C ₆ H ₇ F ₆ NOS (255.2)	Ber. 28.24 Gef. 28.45	2.75 2.80	5.49 4.89
IIc	C ₆ H ₅ CO-	91	116–117°	C ₁₁ H ₁₂ F ₃ NOS (263.3)	Ber. 50.18 Gef. 49.93	4.54 4.56	5.30 4.81
II d	C ₆ H ₅ CH ₂ O-CO-	78	87.5°	C ₁₂ H ₁₄ F ₃ NO ₂ S (293.3)	Ber. 49.19 Gef. 49.12	4.82 4.78	4.78 4.73
II e	(<i>p</i>)H ₃ C-C ₆ H ₄ -SO ₂ -	90	93.5°	C ₁₁ H ₁₄ F ₃ NO ₂ S ₂ (313.4)	Ber. 42.15 Gef. 42.46	4.51 4.64	4.50 4.50

Bei der Umsetzung von I mit Phthalylchlorid in Gegenwart von Pyridin erhält man je nach Reaktionsdauer zwei verschiedene Produkte. Arbeitet man nach 12 Stdn. auf, so erhält man ein Öl, das im IR-Spektrum Banden bei 1805, 1730 und 1704/cm zeigt. Da NH- und Säureamidbanden fehlen, ist für das Öl die Isoimid-Struktur III anzunehmen. Das IR-Spektrum stimmt mit den in der Literatur für Phthalsäureisoimide angegebenen Werten (zwei starke Banden bei 1805 und 1701/cm¹⁵⁾) gut überein. III gibt beim Stehenlassen in Äthanol den Phthalamidsäureester IV.

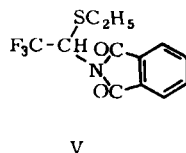
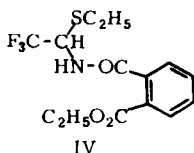
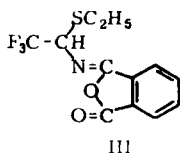
11) Z. B. K. J. M. ANDREWS, N. ANAND, A. R. TODD und A. TOPHAM, J. chem. Soc. [London] 1949, 2490; C. W. NOELL und R. K. ROBINS, J. Amer. chem. Soc. 81, 5997 [1959]; R. G. SHEPHERD, W. E. TAFT und H. M. KRAZINSKI, J. org. Chemistry 26, 2764 [1961]; H. C. KOPPEL, R. H. SPRINGER, R. K. ROBINS und C. C. CHENG, ebenda 27, 1492, 3614 [1962].

12) F. WEYGAND und W. STEGLICH, Angew. Chem. 73, 433 [1961].

13) F. WEYGAND, W. STEGLICH und H. TANNER, Liebigs Ann. Chem. 658, 128 [1962].

14) F. WEYGAND, W. STEGLICH, D. MAYER und W. VON PHILIPSBORN, Chem. Ber. 97, 2023 [1964].

15) W. R. RODERICK und P. L. BHATIA, J. org. Chemistry 28, 2018 [1963].

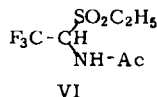


Wird erst nach einer Woche aufgearbeitet, so isoliert man das 2.2.2-Trifluor-1-äthylmercapto-*N*-phthaloyl-äthylamin (V). Offenbar lagert sich das zunächst entstehende Isoimid III unter den Reaktionsbedingungen in das Imid V um.

Die Acylierung von I mit *p*-Methoxy-benzoyloxycarbonylazid¹⁶⁾ gelingt nicht. Selbst mehrstündiges Erhitzen der Komponenten in Gegenwart von Pyridin liefert unverändertes Azid zurück. Die CF₃-Gruppe vermindert die Nucleophilität der Aminogruppe so stark, daß schwache Acylierungsmittel nicht anzugreifen vermögen.

Die Oxydation der 2.2.2-Trifluor-1-äthylmercapto-*N*-acyl-äthylamine mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig führt zu den entsprechenden Sulfonen (VI), deren Eigenschaften in Tab. 2 zusammengefaßt sind.

Bei der Oxydation von III mit H₂O₂ in Eisessig wird der Imino-phthalidring hydrolytisch geöffnet, und es entsteht das Sulfon VIe.



Die in Tab. 2 aufgeführten Sulfone sind gut kristallisierte, bei Raumtemperatur haltbare Verbindungen. Sie zeigen eine überraschende Reaktionsfähigkeit gegenüber nucleophilen Reagentien. Bei Zugabe von Benzylamin zu VIc tritt eine exotherme

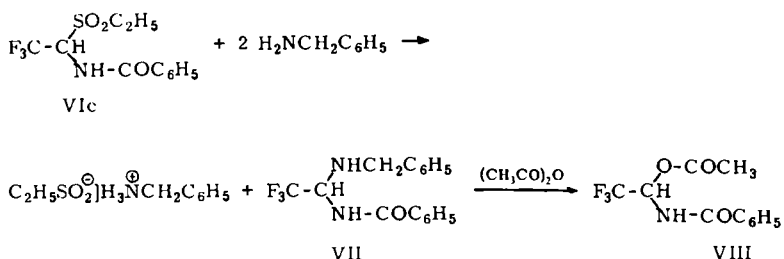
Tab. 2. 2.2.2-Trifluor-1-äthansulfonyl-*N*-acyl-äthylamine $\text{F}_3\text{C}-\text{CH} \begin{matrix} \text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}-\text{Ac} \end{matrix}$

Verbindung	Acyl	Ausb. (%)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen Ber. Gef.
VIa	CH ₃ CO-	92	165°	C ₆ H ₁₀ F ₃ NO ₃ S (233.2)	C 30.90 31.18 H 4.33 4.43 N 6.00 5.44
VIb	CF ₃ CO-	62	132°	C ₆ H ₇ F ₆ NO ₃ S (287.2)	C 25.09 25.26 H 2.46 2.73 N 4.88 4.93
VIc	C ₆ H ₅ CO-	78	171°	C ₁₁ H ₁₂ F ₃ NO ₃ S (295.3)	C 44.76 44.95 H 4.10 3.83 N 4.75 4.88
VI d	C ₆ H ₅ CH ₂ O-CO-	75	153-153.5°	C ₁₂ H ₁₄ F ₃ NO ₄ S (325.3)	C 44.30 44.15 H 4.34 4.20 N 4.31 4.20
VIe	(<i>o</i>)HO ₂ C-C ₆ H ₄ -CO-*)	71	172-173°	C ₁₂ H ₁₂ F ₃ NO ₅ S (339.3)	C 42.47 42.30 H 3.57 3.69 N 4.13 3.94
VI f	(<i>o</i>)C ₂ H ₅ O ₂ C-C ₆ H ₄ -CO-	68	148-149°	C ₁₄ H ₁₆ F ₃ NO ₅ S (367.4)	C 45.77 46.10 H 4.37 4.36 N 3.82 3.73

* Durch Oxydation von III mit H₂O₂ in Eisessig.

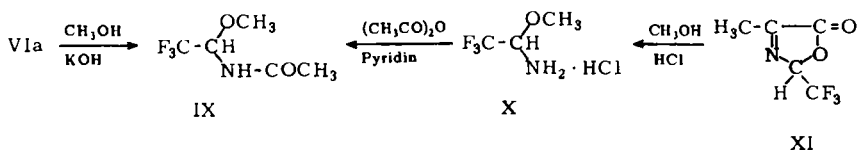
16) F. WEYGAND und K. HUNGER, Chem. Ber. 95, 1 [1962].

Reaktion ein, und in praktisch quantitativer Ausbeute bildet sich VII neben Äthansulfinsäure, die in üblicher Weise¹⁷⁾ als Äthyl- $[\rho$ -nitro-benzyl]-sulfon charakterisiert wurde.

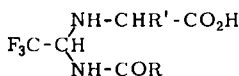


Die Struktur von VII ergibt sich aus der Elementaranalyse und dem IR-Spektrum. Die Aminogruppe ist nur noch sehr schwach basisch. Mit Acetanhydrid in Pyridin findet keine Reaktion statt, beim Kochen mit Acetanhydrid wird der Benzylaminrest gegen eine Acetoxygruppe ausgetauscht (zu VIII).

Das Sulfon VIa setzt sich in 50-proz. Methanol in Gegenwart von KOH in guter Ausbeute unter Abspaltung von Sulfinsäure zum 2.2.2-Trifluor-1-methoxy-*N*-acetyl-äthylamin (IX) um, dessen Struktur durch eine unabhängige Synthese bewiesen wurde: Bei der Behandlung von 4-Methyl-2-trifluormethyl-pseudooxazol(5) (XI) mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$ bildet sich neben Brenztraubensäure-methylester das 2.2.2-Trifluor-1-methoxy-äthylaminhydrochlorid (X), das sich mit Acetanhydrid in Pyridin zu IX acetylieren läßt.



In Tab. 3 sind weitere Reaktionen der Sulfone VI mit nucleophilen Verbindungen aufgeführt. Besonders leicht reagieren solche, die phenolische Hydroxylgruppen (zu XIII), Thiolgruppen (zu IIc, XIV bis XVII) und Aminogruppen (zu XVIII bis XX) enthalten. Schon in Gegenwart von Triäthylamin findet bei Raumtemperatur Ersatz des Sulfonylrestes gegen $-\text{OAr}$, $-\text{SR}$ und $-\text{NHR}$ statt. Alkohole setzen sich am besten als Alkoholate (z. B. zu XII) um. Auf Grund der leichten Einführbarkeit des *N*-Acyl-trifluoräthylamin-Restes ergeben sich Konsequenzen für den reversiblen Schutz der oben genannten funktionellen Gruppen, die insbesondere für die Peptidchemie von Interesse sind. Hierüber soll später berichtet werden. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß sich Aminosäuren in alkalischer Lösung ebenfalls unter Abspaltung von Sulfinat mit den Sulfonen, z. B. VI d, zu Verbindungen des nebenstehenden Typs umsetzen.



In wäßrigem Alkali entsteht der Äther XXI, der durch Weiterreaktion des primär gebildeten Alkohols $\text{F}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{NHCOC}_6\text{H}_5$ mit einem zweiten Mol. Sulfon

¹⁷⁾ M. W. CRONYN und E. ZAVARIN, J. org. Chemistry 19, 139 [1954].

Tab. 3. Reaktionen der 2.2.2-Trifluor-1-äthansulfonyl-*N*-acyl-äthylamine mit nucleophilen Reagentien

Sul- fon	Nucleophil	Produkt	Ausb. %
VIc	C ₂ H ₅ ONa in Äthanol	$\text{F}_3\text{C}-\text{CH} \begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}-\text{COC}_6\text{H}_5 \end{cases}$	XII 78
VIc	C ₆ H ₅ OH + Triäthylamin ^{a)}	$\text{F}_3\text{C}-\text{CH} \begin{cases} \text{OC}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}-\text{COC}_6\text{H}_5 \end{cases}$	XIII 85
VIc	C ₂ H ₅ SNa in C ₂ H ₅ SH	IIc	50
VIa	(<i>p</i>)O ₂ N-C ₆ H ₄ SH + N(C ₂ H ₅) ₃	$\text{F}_3\text{C}-\text{CH} \begin{cases} \text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2(\textit{p}) \\ \text{NH}-\text{COCH}_3 \end{cases}$	XIV 77
VIc	(<i>p</i>)O ₂ N-C ₆ H ₄ SH + N(C ₂ H ₅) ₃	$\text{F}_3\text{C}-\text{CH} \begin{cases} \text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2(\textit{p}) \\ \text{NH}-\text{COC}_6\text{H}_5 \end{cases}$	XV 85
VI d	(<i>p</i>)O ₂ N-C ₆ H ₄ SH ^{b)} + N(C ₂ H ₅) ₃	$\text{F}_3\text{C}-\text{CH} \begin{cases} \text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2(\textit{p}) \\ \text{NH}-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	XVI 91
VI f	(<i>p</i>)O ₂ N-C ₆ H ₄ SH + N(C ₂ H ₅) ₃	$\text{F}_3\text{C}-\text{CH} \begin{cases} \text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2(\textit{p}) \\ \text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5(\textit{o}) \end{cases}$	XVII 30
VI e	H ₂ NCH ₂ C ₆ H ₅	$\text{F}_3\text{C}-\text{CH} \begin{cases} \text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}(\textit{o}) \end{cases}$	XVIII 85
VI b	H ₂ NCH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	$\text{F}_3\text{C}-\text{CH} \begin{cases} \text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}-\text{COCF}_3 \end{cases}$	XIX 86
VI d	H ₂ NCH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	$\text{F}_3\text{C}-\text{CH} \begin{cases} \text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	XX 97
VI c	KOH in Tetrahydrofuran/Wasser	$\text{F}_3\text{C}-\text{CH} \begin{cases} \text{NH}-\text{COC}_6\text{H}_5 \\ \text{O} \end{cases}$ $\text{F}_3\text{C}-\text{CH} \begin{cases} \text{NH}-\text{COC}_6\text{H}_5 \end{cases}$	XXI 71
VI c	NaBH ₄	F ₃ CCH ₂ -NH-COC ₆ H ₅	XXII 92
VI c	H ₂ C=CH-MgBr	$\text{F}_3\text{C}-\text{CH} \begin{cases} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{NH}-\text{COC}_6\text{H}_5 \end{cases}$	XXIII 78

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Sulfon	Nucleophil	Produkt	Ausb. %
VIa	$(C_6H_5)_2CH-CN$ t.BuOK, t.BuOH	$F_3C-CH \begin{array}{l} \diagup C(C_6H_5)_2CN \\ \diagdown NH-COCH_3 \end{array}$	XXIV 55
VIa	Acetaminomalonester t.BuOK, t.BuOH	$F_3C-CH \begin{array}{l} \diagup C(CO_2C_2H_5)_2 \\ \diagdown NH-COCH_3 \end{array}$	XXV 22

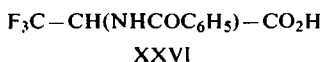
a) Versuch von Herrn F. FRAUENBERGER.

b) Versuch von Herrn Dr. I. LENGVEL.

zustande kommt. Die Struktur XXI ähnelt derjenigen des dimeren Trifluoracetaldehyds in Wasser¹⁸⁾.

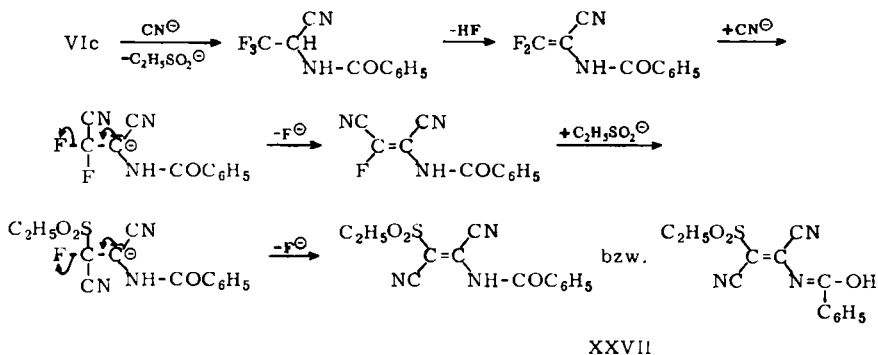
Bemerkenswert ist auch die schon bei Raumtemperatur leicht erfolgende reduktive Entfernbarkeit der Sulfonylgruppe mit Natriumborhydrid in Äthanol, wobei sich im Falle des Sulfons VIc das *N*-Benzoyl-trifluoräthylamin XXII bildet.

Als Beispiele für C—C-Verknüpfungen sind in Tab. 3 die Umsetzungsprodukte der Sulfone mit Vinylmagnesiumbromid (zu XXIII), Diphenylacetonitril (zu XXIV) und Acetaminomalonester (zu XXV) aufgeführt. Die angegebenen Strukturen stehen im Einklang mit den im Versuchsteil aufgeführten spektroskopischen und sonstigen Daten.



Das aus dem Sulfon VIc mit Vinylmagnesiumbromid in guter Ausbeute zugängliche 4.4.4-Trifluor-3-benzoylamino-buten-(1) (XXIII) läßt sich mit Kaliumpermanganat zur 3.3.3-Trifluor-2-amino-*N*-benzoyl-propionsäure (XXVI) oxydieren.

Der für die Synthese von XXVI naheliegende Weg der Umsetzung des Sulfons VIc mit Cyanid und anschließender Hydrolyse führt nicht zum Ziel. In Äthanol fällt nach kurzer Zeit bei der Umsetzung mit Kaliumcyanid ein Gemisch von Kaliumfluorid und dem Kaliumsalz einer Verbindung $C_{13}H_{11}N_3O_3S$ aus, die durch Ansäuern in Freiheit gesetzt wird. Auf Grund des IR-Spektrums und des Massenspektrums sowie des



18) D. E. MCGREER, R. STEWART und M. M. MOCEK, *Canad. J. Chem.* **41**, 1024 [1963].

wahrscheinlichen Bildungsweges schlagen wir für sie die Struktur XXVII vor. Wir nehmen an, daß VIc analog allen anderen beschriebenen Reaktionen zunächst mit Cyanid unter Austritt von Sulfinat zu einem Nitril reagiert. Dieses geht nun in einer Serie von β -Eliminierungen und Michael-Additionen in XXVII über. Das H-Atom des Säureamids ist stark sauer¹⁹⁾.

ZUM REAKTIONSMECHANISMUS

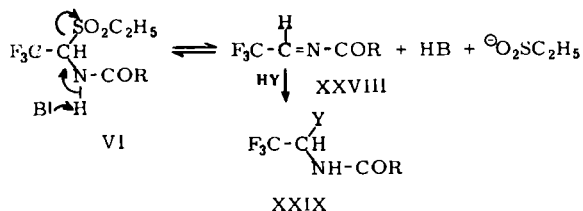
Die Reaktion zwischen 2.2.2-Trifluor-1-äthansulfonyl-*N*-acyl-äthylaminen (VI) und Nucleophilen kann prinzipiell auf drei verschiedenen Wegen verlaufen.

- A) Über einen Eliminierungs-Additions-Mechanismus
- B) Über eine Carben-Zwischenstufe
- C) Durch direkte S_N2 -Substitution

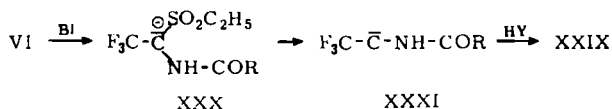
Von diesen Möglichkeiten kann C wohl ausgeschlossen werden. Nucleophile Substitution der Sulfonylgruppe unter Austritt von Sulfinat wurde bisher bei aliphatischen Sulfonen nicht beobachtet. Bei den Sulfonen VI wird die Ablösung von Sulfinat durch den elektronenanziehenden Substituenten CF_3 noch zusätzlich erschwert.

Der Eliminierungs-Additions-Mechanismus (A) findet in der eingangs erwähnten leichten Abspaltbarkeit von Sulfinssäure bei Sulfonen, die in β -Stellung ein aktiviertes Wasserstoffatom besitzen, eine Parallele. Bei den 2.2.2-Trifluor-1-äthansulfonyl-*N*-acyl-äthylaminen übernimmt der Wasserstoff der Säureamidgruppe die Rolle des aktivierten Wasserstoffatoms.

Die Eliminierung von Sulfinssäure führt zu einem *N*-Acyl-trifluoracetaldimin XXVIII, das vorhandenes Nucleophil HY zu XXIX anlagert:



Auch eine Carben-Zwischenstufe (B) ist noch in Betracht zu ziehen, zumal J. HINE und J. J. PORTER²⁰⁾ zeigen konnten, daß Difluormethyl-äthyl-sulfon mit Natrium-äthylat unter Austritt von Sulfinssäure Difluorcarben liefert. In Analogie dazu könnte das aus VI entstehende Anion XXX in das Carben XXXI übergehen, das durch Reaktion mit Nucleophilen die beobachteten Produkte ergeben sollte.

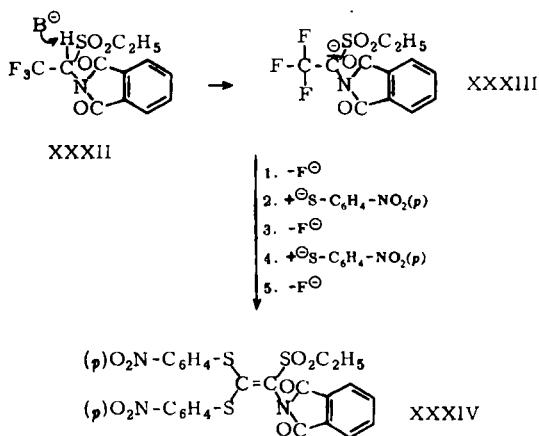


¹⁹⁾ Vgl. H. F. MOWER und C. L. DICKINSON, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4011 [1958] (Acidität analoger Verbindungen).

²⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. **82**, 6178 [1960].

Um zwischen den Mechanismen A und B zu unterscheiden, wurde das 2.2.2-Trifluor-1-äthansulfonyl-*N*-phthaloyl-äthylamin (XXXII) dargestellt. In XXXII ist eine basenkatalysierte Eliminierung von Sulfinsäure nicht möglich, da das dafür notwendige H-Atom am Stickstoff fehlt. Das Verhalten von XXXII wurde an der Reaktion mit *p*-Nitro-thiophenol in Gegenwart von Triäthylamin untersucht, die bei VIa, VIc, VI d und VI f die erwarteten Substitutionsprodukte XIV bis XVII in guten Ausbeuten lieferte. Aus XXXII wurde eine Verbindung $C_{24}H_{17}N_3O_8S_3$ erhalten, die von den soeben erwähnten völlig abwich und auch kein Fluor mehr enthielt. Das IR-Spektrum zeigte keine Absorption im OH/NH-Bereich, bei 1779 und 1724/cm traten die typischen Phthalimido-Banden auf. Im NMR-Spektrum²¹⁾ erschienen die Äthansulfonylgruppe [τ 1.65 ($J = 7.4$ Hz), q 3.87 ppm], der Phthaloylrest (8.03) und zwei verschiedene *p*-Nitro-phenylreste [A: δ 7.39, δ 8.16 ($J = 8.4$ Hz); B: δ 7.48, δ 8.27 ppm ($J = 8.4$ Hz)]. Die integrierten Protonenzahlen ergaben die jeweils zu erwartenden Werte. Auf Grund dieser Befunde ergibt sich für das Reaktionsprodukt die Konstitution XXXIV. Auch das Massenspektrum (s. Versuchsteil) ist hiermit völlig im Einklang.

Die Entstehung von XXXIV aus XXXII zeigt das folgende Reaktionsschema:



Die Bildung von XXXIV zeigt, daß keine Eliminierung von Sulfinat möglich ist, wenn das Proton am Stickstoff der Säureamidgruppe fehlt. Statt dessen bildet sich das Anion XXXIII, das in einer Reihe von F^{\ominus} -Eliminierungen und Thiophenolat-Additionen, ähnlich wie das bei der Umsetzung von VIc mit Cyanid primär entstehende Nitril, in ein Äthylenderivat übergeht.

Dieser Befund steht im Widerspruch zu den Mechanismen B und C und beweist Mechanismus A für den Austausch der Sulfonylgruppe gegen Nucleophile.

²¹⁾ Die Protonenresonanzspektren wurden mit einem Varian A-60-Gerät aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm gegen Tetramethylsilan ($\delta = 0.00$) angegeben, die Kopplungskonstanten J in Hz. Für die Aufspaltungen der Signale wurden die üblichen Abkürzungen benützt, $d \times q$ bedeutet ein Dublett, aufgespalten in zwei Quartetts. Alle Spektren wurden in Trifluoressigsäure aufgenommen.

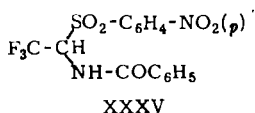
Bei der Oxydation der Sulfide II zu den Sulfonen VI ist eine Verschiebung des Protonenresonanzsignals des Amidprotons zu ungewöhnlich hohen δ -Werten zu beobachten. So verschiebt sich das Dublett beim Übergang der Acetylverbindung IIa in VIa von 7.38 nach 8.30 ppm, bei der Trifluoracetylverbindung IIb von 7.67 nach 8.78 ppm. Auch bei den anderen dargestellten Sulfonen erscheint das Amid-Dublett bei 8.34–8.48 ppm. Die Entschirmung des NH-Protons geht also hier der starken Acidifizierung der Amidgruppe durch die elektronegativen Substituenten parallel.

Die als Zwischenprodukte nach der Sulfinsäureabspaltung auftretenden *N*-Acyl-trifluoroacetaldimine (XXVIII) sollten auf Grund der doppelten Aktivierung der C=N-Doppelbindung durch CF₃- und Acylrest sehr reaktionsfähige Verbindungen sein.

Bisher ist nur wenig bekannt über die Chemie der *N*-Acyl-aldimine und *N*-Acyl-ketimine. BANFIELD et al.²²⁾ stellten einige aromatische *N*-Acyl-ketimine dar und zeigten, daß sich Nucleophile wie Alkohole, Mercaptane und Amine anzulagern vermögen. Allerdings werden die Addukte beim Erhitzen leicht wieder in die Ausgangsprodukte gespalten. Die von uns dargestellten Abkömmlinge der *N*-Acyl-trifluoroacetaldimine sind sehr beständig, worin der stabilisierende Einfluß der CF₃-Gruppe auf ein benachbartes sp³-Kohlenstoffatom zum Ausdruck kommt²³⁾.

Während die Anlagerung von Aminen, Alkoholen und CH-aciden Verbindungen an XXVIII irreversibel verläuft, können Nucleophile HY, die ein stabilisiertes Anion liefern, dieses gegen weitere Gruppen austauschen. So setzt sich z. B. 2.2.2-Trifluor-1-[*p*-nitro-phenylmercapto]-*N*-benzoyl-äthylamin (XV) beim Erhitzen mit Benzylamin unter Abspaltung von *p*-Nitro-thiophenolat zu 2.2.2-Trifluor-1-benzylamino-*N*-benzoyl-äthylamin (VII) um.

Beim Versuch, XV unter den üblichen Bedingungen zum Sulfon zu oxydieren, wurde ein Produkt erhalten (Schmp. 192°), das sich als Molekülverbindung zwischen Benzamid und *p*-Nitro-benzolsulfonsäure erwies. Sie läßt sich aus Eisessig umkristallisieren und wird durch Wasser in die Bestandteile zerlegt. Zur Bildung dieses Produkts muß man annehmen, daß das zunächst entstehende Sulfon XXXV so reaktionsfähig ist, daß es schon in Eisessig solvolysiert. Die entstandene Sulfinsäure wird dann unter den Reaktionsbedingungen zur Sulfonsäure oxydiert.



Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für Unterstützung, Fräulein R. HEISS und Herrn K. AICHER für ausgezeichnete Mitarbeit.

²²⁾ J. E. BANFIELD, G. M. BROWN, F. H. DAVEY, W. DAVIES und T. H. RAMSAY, Austral. J. sci. Res. Ser. A, 330 [1948], C. A. 46, 5558 [1952].

²³⁾ Vergl. W. SEJFMAN, N. P. GAMBARJAN und I. L. KNUNJANZ, Ber. Akad. Wiss. UdSSR (russ.) 153, 1334 [1963], C. A. 60, 9187 [1964].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die IR-Spektren wurden mit einem Gerät Modell 21 von Perkin-Elmer aufgenommen, die Massenspektren mit einem Gerät CH 4 der Atlas-Werke, die Kernresonanzspektren mit einem Gerät Varian A-60 (s. Fußnote ²¹). m* bei den Massenspektren bedeutet einen metastabilen Peak.

2.2.2-Trifluor-1-äthylmercapto-N-acetyl-äthylamin (IIa): 2.37 g *2.2.2-Trifluor-1-äthylmercapto-äthylaminhydrobromid* (I)¹³ wurden in 5 ccm Pyridin gelöst und unter Rühren und Eiskühlung tropfenweise mit 1.2 g *Acetanhydrid* versetzt. Nach 45 Min. wurde in 50 ccm *n* HCl eingegossen. Nach Absaugen, Waschen und Trocknen Ausb. 1.73 g (87%), Schmp. 102°. Zur Analyse wurde aus Petroläther umkristallisiert, Schmp. 102°, lange Nadeln, die leicht sublimieren. IR-Spektrum (KBr): —NH 3250; —CONH— 1653, 1515/cm. NMR-Spektrum: —CH₂CH₃ t 1.33 (*J* = 7.2 Hz); —COCH₃ s 2.28; —CH₂ q 2.74; —CH d × q 5.57 (*J*_{H,F} = 6.9 Hz, *J*_{H,NH} = 9.7 Hz); —NH d 7.38 ppm.

2.2.2-Trifluor-1-äthylmercapto-N-trifluoracetyl-äthylamin (IIb): Zu 48 g I und 48 g Pyridin in 100 ccm Methylenchlorid wurden unter Rühren und Eiskühlung 50.4 g *Trifluoracetanhydrid* getropft. Das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur belassen und anschließend mit Wasser, verd. Salzsäure, gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde bei 20° i. Vak. eingengt. Der kristalline Rückstand wurde aus Petroläther (60–90°) umkristallisiert: Ausb. 40 g (78%), Schmp. 64–65°. Zur Analyse wurde sublimiert, Schmp. 73°. IR-Spektrum (KBr): —NH 3400, 3250; —CONH— 1710, 1531/cm. NMR-Spektrum: —CH₃ t 1.48 (*J* = 7.3 Hz); —CH₂ q 2.80; —CH d × q 5.58 (*J*_{H,F} = 6.7 Hz, *J*_{H,NH} = 9.5 Hz); —NH d 7.67 ppm.

2.2.2-Trifluor-1-äthylmercapto-N-benzoyl-äthylamin (IIc): 48 g I und 43 ccm Pyridin in 150 ccm Methylenchlorid wurden unter Rühren und Eis/Kochsals-Kühlung innerhalb einer Stde. mit 26 ccm frisch dest. *Benzoylchlorid* versetzt. Die Aufarbeitung erfolgte nach 4stdg. Stehenlassen im Eisbad und nach weiteren 12 Stdn. bei Raumtemperatur. Das Rohprodukt wurde aus Tetrachlorkohlenstoff/Petroläther umkristallisiert: Ausb. 47.4 g, Schmp. 115–116°. Einengen der Mutterlauge ergab noch 1.6 g, Schmp. 112–114°, Gesamtausb. 49 g (91%). Zur Analyse wurde aus Tetrachlorkohlenstoff/Petroläther umkristallisiert, Schmp. 116–117°. IR-Spektrum (KBr): —NH 3260; —CONH— 1645, 1508/cm. NMR-Spektrum: —CH₃ t 1.39 (*J* = 7.3 Hz); —CH₂ q 2.86; —CH d × q 5.89 ppm (*J*_{H,F} = 6.9 Hz, *J*_{H,NH} = 9.6 Hz).

2.2.2-Trifluor-1-äthylmercapto-N-benzoyloxycarbonyl-äthylamin (IIId): 14.9 g I und 15 ccm Pyridin in 30 ccm Methylenchlorid wurden, wie bei IIc beschrieben, mit 12.5 g *Chlorameisensäure-benzylester* umgesetzt. Aus Petroläther 14.2 g (78%), Schmp. 87°. Zur Analyse wurde nochmals umkristallisiert, Schmp. 87.5°. IR-Spektrum (CCl₄): —NH 3425; —OCONH— 1736, 1488/cm.

2.2.2-Trifluor-1-äthylmercapto-N-tosyl-äthylamin (IIe): 11.9 g I wurden in 20 ccm Pyridin unter Kühlung mit 10 g *Tosylchlorid* umgesetzt. Nach 3 Stdn. bei 20° wurde in verd. Salzsäure eingetragen und durch Reiben und Stehenlassen im Eisschrank zur Kristallisation gebracht: Ausb. 14 g (90%) hellgelbes Pulver, Schmp. 85–87°; aus Diisopropyläther/Petroläther 11.9 g, Schmp. 90–91°. Zur Analyse wurde aus Äthanol/Wasser umkristallisiert, Schmp. 93.5°.

2.2.2-Trifluor-1-äthylmercapto-N-[o-äthoxycarbonyl-benzoyl]-äthylamin (IV) wurde durch mehrtägiges Stehenlassen des bei VIe unter a) beschriebenen Sirups (III) in Äthanol erhalten, Schmp. 90–91° (Äthanol). IR-Spektrum (KBr): —NH 3230; —CO₂C₂H₅ 1717; —CONH— 1658, 1524/cm.

2.2.2-Trifluor-1-äthylmercapto-*N*-phthaloyl-äthylamin (V): 11 g frisch dest. *Phthalylchlorid* wurden unter Rühren bei -70° innerhalb einer Stde. zur Mischung von 24 g *I*, 24 ccm Pyridin und 200 ccm Methylenchlorid getropft. Die rötliche Mischung wurde über Nacht im Dewar-Gefäß und anschließend 7 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach Ausschütteln mit *n* HCl und Wasser wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Den kristallinen Rückstand digerierte man in Äthanol mit etwas Aktivkohle und dampfte ein. Aus Essigester/Petroläther Ausb. 16.6 g (57%), Schmp. $95-96^{\circ}$; aus Essigester/Petroläther zur Analyse umkristallisiert: Schmp. $95-96^{\circ}$. IR-Spektrum (KBr): kein NH; Phthaloyl- 1792 (schwach), 1773 (schwach), 1724/cm (stark). NMR-Spektrum: $-\text{CH}_3$ t 1.39 ($J = 7.3$ Hz); $-\text{CH}_2$ q 2.89; $-\text{CH}$ q 5.72 ppm ($J_{\text{H,F}} = 7.8$ Hz).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{NO}_2\text{S}$ (289.3) Ber. C 49.82 H 3.48 F 19.70 N 4.85 S 11.09
Gef. C 49.67 H 3.56 F 19.40 N 4.88 S 11.30

2.2.2-Trifluor-1-äthansulfonyl-*N*-acetyl-äthylamin (VIa): Zu der Lösung von 14 g 2.2.2-Trifluor-1-äthylmercapto-*N*-acetyl-äthylamin (IIa) in 100 ccm Eisessig und 33 ccm Acetanhydrid wurden innerhalb von 30 Min. unter Rühren und Eiskühlung 20.5 ccm 35-proz. *Wasserstoffperoxyd* getropft. Nach 90 Min. im Eisbad wurde dieses entfernt, worauf Erwärmung bis auf 33° eintrat. Nach 2stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde noch 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Beim Einengen kristallisierte das *Sulfon* aus. Nach Waschen mit Tetrachlorkohlenstoff/Petroläther Ausb. 9.2 g, Schmp. 165° . Die Mutterlauge wurde i. Vak. zur Trockne eingedampft und der Rückstand nach Lösen in Essigester mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen. Einengen und Zusatz von Petroläther ergaben noch 5.7 g, Schmp. 162° . Gesamtausb. 14.9 g (92%). Zur Analyse wurde aus Essigester/Petroläther umkristallisiert, Schmp. 167° , lange Nadeln. IR-Spektrum (KBr): $-\text{NH}$ 3290; $-\text{CONH}-$ 1672, 1513; $-\text{SO}_2-$ 1136/cm. NMR-Spektrum: $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ t 1.53 ($J = 7.3$ Hz); $-\text{COCH}_3$ 2.38; $-\text{CH}_2$ q 3.42; $-\text{CH}$ d \times q 6.08 ($J_{\text{H,F}} = 6.6$ Hz, $J_{\text{H,NH}} = 10.2$ Hz); $-\text{NH}$ d 8.30 ppm.

2.2.2-Trifluor-1-äthansulfonyl-*N*-trifluoracetyl-äthylamin (VIb): 17.4 g 2.2.2-Trifluor-1-äthylmercapto-*N*-trifluoracetyl-äthylamin (IIb) wurden in 170 ccm Eisessig und 68 ccm Acetanhydrid mit 34.2 ccm 35-proz. *Wasserstoffperoxyd*, wie bei VIa beschrieben, oxydiert. Nach Eindampfen i. Vak. wurde das Rohprodukt in Methylenchlorid gelöst und mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung und wenig Wasser gewaschen. Eindampfen i. Vak. lieferte 12.2 g *Sulfon* (62%), Schmp. 124° . Zur Analyse wurde sublimiert, Schmp. 132° . IR-Spektrum (KBr): $-\text{NH}$ 3290; $-\text{CONH}-$ 1740, 1558/cm. NMR-Spektrum: $-\text{CH}_3$ t 1.55 ($J = 7.3$ Hz); $-\text{CH}_2$ q 3.45; $-\text{CH}$ d \times q 6.04 ($J_{\text{H,F}} = 6.5$ Hz, $J_{\text{H,NH}} = 10.1$ Hz); $-\text{NH}$ d 8.78 ppm.

2.2.2-Trifluor-1-äthansulfonyl-*N*-benzoyl-äthylamin (VIc): 22 g 2.2.2-Trifluor-1-äthylmercapto-*N*-benzoyl-äthylamin (IIc) wurden, wie bei VIa beschrieben, in 140 ccm Eisessig und 40 ccm Acetanhydrid mit 24.8 ccm 35-proz. *Wasserstoffperoxyd* versetzt. Nach 4 Stdn. im Eisbad erwärmte sich die Lösung nach dessen Entfernung auf 47° . Nach Abklingen wurde noch 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Das *Sulfon* kristallisierte über Nacht aus. Nach Waschen mit Tetrachlorkohlenstoff/Petroläther 14.2 g, Schmp. 166° . Die Mutterlauge lieferte nach dem Eindampfen i. Vak. aus Äthanol noch 5.4 g, Schmp. 165° . Gesamtausb. 19.6 g (78%). Läßt man das Reaktionsgemisch ohne zu erwärmen 2 Tage bei Raumtemperatur stehen, so erhält man 20.4 g (82%) Sulfon vom Schmp. $168-170^{\circ}$. Zur Analyse wurde aus Chloroform/Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert, Schmp. 171° . IR-Spektrum (KBr): $-\text{NH}$ 3260; $-\text{CONH}-$ 1657, 1520; $-\text{SO}_2-$ 1136/cm. NMR-Spektrum: $-\text{CH}_3$ t 1.54 ($J = 7.5$ Hz); $-\text{CH}_2$ q 3.47; $-\text{CH}$ d \times q 6.43 ($J_{\text{H,F}} = 6.7$ Hz, $J_{\text{H,NH}} = 10.2$ Hz); arom. Protonen (*m*, *p*) 7.6 und (*o*) 7.9; $-\text{NH}$ d 8.34 ppm.

2.2.2-Trifluor-1-äthansulfonyl-*N*-benzyloxycarbonyl-äthylamin (VI d): 6.4 g 2.2.2-Trifluor-1-äthylmercapto-*N*-benzyloxycarbonyl-äthylamin (II d) wurden in 35 ccm Eisessig und 10.5 ccm

Acetanhydrid mit 6.4 ccm 35-proz. *Wasserstoffperoxyd* wie üblich oxydiert. Nach halbständigem Erhitzen auf dem Wasserbad wurde i. Vak. eingedampft: 5.7 g (78%). Aus Äthanol/Wasser Schmp. 153°; zur Analyse wurde nochmals aus Chloroform/Petroläther umkristallisiert, Schmp. 153.5°. IR-Spektrum (KBr): —NH 3270; —CONH— 1704, 1538; —SO₂— 1136/cm.

2.2.2-Trifluor-1-äthansulfonyl-N-[o-carboxy-benzoyl]-äthylamin (VIe)

a) 11.3 g frisch dest. *Phthalylchlorid* wurden, wie bei V beschrieben, mit 11.9 g 2.2.2-Trifluor-1-äthylmercapto-äthylaminhydrochlorid (I) und 15 ccm Pyridin in 100 ccm Methylchlorid umgesetzt. Anderntags wurde mit Wasser, verd. Salzsäure, gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und nach Trocknen mit Magnesiumsulfat i. Vak. eingengt. Es hinterblieb ein Sirup, aus dem sich nach kurzer Zeit Kristalle abschieden. Sie wurden mit Toluol/Petroläther abgetrennt: 0.43 g, Schmp. 170—172°. Der Rückstand wurde an Aluminiumoxyd (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe 3) chromatographiert. Elution mit Petroläther (40—60°)/Benzol (1:1) ergab einen Sirup, aus dem sich erneut Kristalle abschieden: 0.7 g, Schmp. 107—110°. Der Sirup zeigte im IR-Spektrum keine Absorption im NH- oder OH-Bereich; Banden bei 1805, 1730 und 1704/cm sprechen für Struktur III.

b) 6.5 g des Sirups wurden, wie in den voranstehenden Fällen beschrieben, in 55 ccm Eisessig und 22 ccm Acetanhydrid mit 11.2 ccm 35-proz. *Wasserstoffperoxyd* oxydiert. Das Rohprodukt (4.8 g, Schmp. 159—160°) wurde in heißem Essigester von wenig Ungelöstem abgetrennt. Nach Zugabe von Petroläther kristallisierte VIe aus, Schmp. 172°. Zur Analyse wurde aus Essigester/Petroläther umkristallisiert, Schmp. 172—173° (Zers.). Die Verbindung reagiert sauer und kann aus heißem Wasser umkristallisiert werden. IR-Spektrum (KBr): —NH 3240; —CO₂H 3000—2300, 1686; —CONH— 1649, 1513; —SO₂— 1135/cm. NMR-Spektrum: —CH₃ t 1.53 (*J* = 7.5 Hz); —CH₂ q 3.45; —CH d × q 6.22 (*J*_{H,F} = 7.5 Hz, *J*_{H,NH} = 10.2 Hz); —NH d 8.43 ppm. Massenspektrum: 245 (M — C₂H₅SO₂H); 176 (245 — CF₃); 149 (176 — HCN); 121 (149 — CO; m* 98); 104 (121 — OH); 76 (104 — CO).

2.2.2-Trifluor-1-äthansulfonyl-N-[o-äthoxycarbonyl-benzoyl]-äthylamin (VI f): 2.4 g 2.2.2-Trifluor-1-äthylmercapto-N-[o-äthoxycarbonyl-benzoyl]-äthylamin (IV) wurden wie üblich mit 4.15 ccm 35-proz. *Wasserstoffperoxyd* in 20 ccm Eisessig und 8.3 ccm Acetanhydrid oxydiert. Aus Äthanol/Wasser Ausb. 1.8 g (68%), Schmp. 135° (nach Sintern), zur Analyse nochmals aus Äthanol/Wasser Schmp. 148—149°. IR-Spektrum (KBr): —NH 3230; —CO₂C₂H₅ 1714; —CONH— 1667, 1517; —SO₂— 1135/cm. NMR-Spektrum: Ester-CH₃ t 1.42 (*J* = 7.3 Hz); Sulfonyl-CH₃ t 1.56 (*J* = 7.3 Hz); Sulfonyl-CH₂ q 3.58; Ester-CH₂ q 4.45; —CH d × q 6.30 (*J*_{H,F} ~7.2, *J*_{H,NH} = 10.2 Hz); —NH d 8.48 ppm.

2.2.2-Trifluor-1-benzylamino-N-benzoyl-äthylamin (VII)

a) 0.885 g VIc und 1.28 g *Benzylamin* wurden vermischt, wobei das Sulfon unter starker Erwärmung in Lösung ging. Nach 30 Min. Erhitzen auf dem Wasserbad wurde nach dem Abkühlen mit verd. Schwefelsäure versetzt, das ausgefallene VII abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausb. 0.906 g (98%), Schmp. 138—141°, aus Toluol Schmp. 140.5°. IR-Spektrum (KBr): —NH 3260; —CONH— 1634; 1513/cm.

C₁₆H₁₅F₃N₂O (308.3) Ber. C 62.33 H 4.91 N 9.09 Gef. C 62.27 H 4.97 N 9.11

Die freigesetzte *Äthansulfinsäure* wurde durch Titration der schwefelsauren wäbr. Lösung mit 0.1 n KMnO₄ bestimmt. Ber. 60 ccm, gef. 56 ccm. Zur Identifizierung wurde in einem zweiten Ansatz das Rohprodukt mit Wasser und 3 ccm n NaOH versetzt und VII und überschüss. Benzylamin durch Extraktion der wäbr. Lösung mit Essigester abgetrennt. Einengen der wäbr. Lösung ergab einen Rückstand, der sich völlig in warmem Äthanol löste. Nach

Zugabe von 0.175 g *p*-Nitro-benzylchlorid wurde 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten fiel Äthyl-[*p*-nitro-benzyl]-sulfon aus: 0.185 g, Schmp. 138–140° (aus Chloroform) (Lit. 17): 141–143.5°).

b) 0.071 g 2.2.2-Trifluor-1-[*p*-nitro-phenylmercapto]-*N*-benzoyl-äthylamin (XV) wurden mit 0.044 g Benzylamin kurz auf dem Wasserbad erhitzt und über Nacht bei Raumtemperatur belassen. Nach Lösen in Chloroform wurde wie üblich aufgearbeitet: Ausb. 0.079 g, Schmp. 126–127°, aus Toluol Schmp. 135°, Misch-Schmp. mit der nach a) dargestellten Verbindung ohne Erniedrigung, IR-Spektrum übereinstimmend.

2.2.2-Trifluor-1-acetoxy-*N*-benzoyl-äthylamin (VIII): 0.31 g VII wurden mit 5 ccm Acetanhydrid 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Eindampfen i. Vak. aus Äther/Petroläther Schmp. 131–132°. IR-Spektrum (KBr): —NH 3390, 3250; —OCOCH₃ 1757; —CONH— 1661, 1515/cm. Massenspektrum: 261 (M), 218 (M — CH₃CO, m* 182); 105; 77.

C₁₁H₁₀F₃NO₃ (261.2) Ber. C 50.58 H 3.86 N 5.37 Gef. C 50.3 H 4.0 N 5.4

2.2.2-Trifluor-1-methoxy-*N*-acetyl-äthylamin (IX)

a) Aus 2.2.2-Trifluor-1-äthansulfonyl-*N*-acetyl-äthylamin (VIa): 2.5 g VIa wurden in 25 ccm 50-proz. wäbr. Methanol mit 1.0 g Kaliumhydroxyd (1.65 Moläquiv.) 90 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Danach wurde auf die Hälfte eingengt und mehrfach mit Essigester ausgeschüttelt. Nach Eindampfen der Essigesterextrakte wurde aus Essigester/Petroläther umkristallisiert: Ausb. 1.35 g (73.5%), Schmp. 90–91°. Zur Analyse wurde sublimiert, Schmp. 98°. IR-Spektrum (KBr/CCL₄): —NH 3260/3450; —CONH— 1663, 1525/1705, 1485/cm.

C₃H₈F₃NO₂ (171.1) Ber. C 35.12 H 4.72 N 8.19 Gef. C 35.27 H 4.76 N 7.94

b) Aus 4-Methyl-2-trifluormethyl-pseudooxazolone-(5) (XI): In eine Lösung von 8.4 g XI²³ in 10 ccm absol. Methanol wurde bis zur Sättigung Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach etwa einer Stde. begann 2.2.2-Trifluor-1-methoxy-äthylaminhydrochlorid (X) auszufallen. Nach weiteren 2 Stdn. wurde die Fällung mit Äther vervollständigt: Ausb. 3.8 g (45%, nach Waschen mit Äther). Titrimetrische Äquivalentgewichtsbestimmung mit AgNO₃: Ber. 165, gef. 158. X liefert beim Erhitzen in Methanol Ammoniumchlorid.

1.65 g X wurden unter Kühlung in 4 ccm Pyridin mit 1.2 g Acetanhydrid acetyliert. Nach Verrühren in eiskalter verd. Salzsäure wurde das gebildete IX mit Essigester ausgeschüttelt. Aus Essigester/Petroläther 1.30 g (68%), Schmp. 93°, nach Sublimation 97°, mit dem nach a) dargestellten Produkt in allen Eigenschaften und Spektren identisch.

2.2.2-Trifluor-1-äthoxy-*N*-benzoyl-äthylamin (XII): Zur Lösung von 0.25 g Natrium in 20 ccm absol. Äthanol wurden 3.0 g VIc gegeben. Nach 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde abgekühlt, mit etwas Eisessig versetzt, eingedampft und der Rückstand zwischen Wasser und Essigester verteilt. Nach Eindampfen des Essigesters aus Petroläther umkristallisiert: 1.78 g derbe Stäbchen, Schmp. 108.5–109.5°. Aus der Mutterlauge erhielt man noch 0.19 g, Schmp. 99–100°, Gesamtausb. 78%. Zur Analyse wurde sublimiert (12 Torr, Bad 90–100°), Schmp. 108°. IR-Spektrum (KBr): —NH 3230; —CONH— 1650, 1511/cm. Massenspektrum: 247 (M); 203 (M — CH₃CHO, m* 167.5); 202 (M — CH₃CH₂O, m* 165); 105; 77; 51.

C₁₁H₁₂F₃NO₂ (247.2) Ber. C 53.47 H 4.90 N 5.67 Gef. C 53.65 H 4.85 N 4.85

2.2.2-Trifluor-1-phenoxy-*N*-benzoyl-äthylamin (XIII): 1.0 g VIc, 0.38 g Phenol und 0.82 g Triäthylamin wurden in 20 ccm Chloroform über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde mit Wasser, *n* NaOH, verd. Salzsäure und Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Aus Toluol 0.85 g (85%), Schmp. 158°, unlöslich in verd. Natronlauge. IR-Spektrum (KBr): —NH 3410, 3260; —CONH— 1647, 1513/cm.

C₁₅H₁₂F₃NO₂ (295.3) Ber. C 61.01 H 4.10 N 4.75 Gef. C 60.60 H 4.25 N 4.59

2.2.2-Trifluor-1-äthylmercapto-N-benzoyl-äthylamin (IIc) aus 2.2.2-Trifluor-1-äthansulfonyl-N-benzoyl-äthylamin (VIc): 0.23 g Natrium wurden bis zum Verschwinden mit 1 ccm Äthylmercaptan unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 1.48 g VIc wurde noch 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Aufarbeitung wie bei IX unter a). Aus CCl_4 /Petroläther 0.65 g (50%), Schmp. 107–108°, nochmals umkristallisiert Schmp. 112°, identisch nach Schmp. und Misch-Schmp. sowie IR-Spektrum mit oben erhaltenem IIc.

2.2.2-Trifluor-1-[p-nitro-phenylmercapto]-N-acetyl-äthylamin (XIV): Aus 3.41 g VIa, 2.5 g p-Nitro-thiophenol und 2.5 g Triäthylamin in 80 ccm Chloroform. Nach Aufarbeitung wie bei XV: Ausb. 3.3 g (77%), Schmp. 152–154°. Aus Tetrachlorkohlenstoff Schmp. 159°. NMR-Spektrum: $-\text{CH}_3$ s 2.28; $-\text{CH}$ d \times q 6.08 ($J_{\text{H,F}} = 6.3$ Hz, $J_{\text{H,NH}} = 9.7$ Hz); $-\text{NH}$ d 9.52; $-\text{SC}_6\text{H}_4\text{NO}_2(p)$ d 7.73 ($J = 8.6$ Hz), d 8.30 ppm ($J = 8.6$ Hz).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (294.3) Ber. C 40.81 H 3.09 N 9.52 Gef. C 41.21 H 2.91 N 9.24

2.2.2-Trifluor-1-[p-nitro-phenylmercapto]-N-benzoyl-äthylamin (XV): Zur Lösung von 5.9 g VIc und 3.7 g p-Nitro-thiophenol in 150 ccm Chloroform wurden 4.4 ccm Triäthylamin gegeben. Unter schwacher Erwärmung trat klare Lösung ein. Nach 3 Stdn. bei 20° wurde mit Wasser, verd. Natronlauge, verd. Schwefelsäure und Wasser gewaschen sowie mit Magnesiumsulfat getrocknet. Beim Einengen i. Vak. kristallisierte XV aus. Aus CCl_4 /wenig Methylenchlorid 6.1 g (85%), farblose Nadeln, Schmp. 146–147°. Zur Analyse nochmals aus CCl_4 , Schmp. 147°. IR-Spektrum (KBr): $-\text{NH}$ 3390, 3240; $-\text{CONH}-$ 1645, 1511/cm. NMR-Spektrum: $-\text{CH}$ d \times q 6.32 ppm ($J_{\text{H,F}} = 6.7$, $J_{\text{H,NH}} = 9.6$ Hz). Massenspektrum: 356 (M), 202 (M – $\text{SC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, m^* 114.5); 105; 77.

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (356.4) Ber. C 50.54 H 3.11 N 7.87 Gef. C 50.72 H 3.19 N 7.61

2.2.2-Trifluor-p-[nitro-phenylmercapto]-N-benzyloxycarbonyl-äthylamin (XVI): Aus 3.25 g VIId, 0.86 g p-Nitro-thiophenol und 2.2 ccm Triäthylamin in 70 ccm Methylenchlorid innerhalb von 4 Stdn. bei Raumtemperatur. Ausb. 3.52 g (91%), Schmp. 108–111°; aus CCl_4 3.05 g, Schmp. 114–116°, nochmals aus CCl_4 Schmp. 116–118°. IR-Spektrum (CHCl_3): $-\text{NH}$ 3390; $-\text{CONH}-$ 1725, 1500/cm.

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (386.3) Ber. C 49.74 H 3.39 N 7.25 Gef. C 49.49 H 3.23 N 7.13

2.2.2-Trifluor-1-[p-nitro-phenylmercapto]-N-[o-äthoxycarbonyl-benzoyl]-äthylamin (XVII): 0.442 g VI f wurden mit 0.62 g p-Nitro-thiophenol und 0.65 ccm Triäthylamin in 20 ccm Chloroform umgesetzt. Nach Stehenlassen über Nacht bei Raumtemperatur wurde überschüss. p-Nitro-thiophenol mit n NaOH ausgeschüttelt. Die organische Phase ergab nach Trocknen mit Magnesiumsulfat und Eindampfen einen Rückstand, der beim Versetzen mit Essigester 0.08 g Bis-[p-nitro-phenyl]-disulfid lieferte. Beim Einengen kristallisierte XVII aus, nach Zusatz von etwas Petroläther 0.155 g (30%), aus CCl_4 Schmp. 139–139.5°. IR-Spektrum (KBr): $-\text{NH}$ 3125; $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 1724; $-\text{CONH}-$ 1664, 1517/cm.

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ (428.4) Ber. C 50.46 H 3.53 N 6.54 Gef. C 50.18 H 3.39 N 6.51

2.2.2-Trifluor-1-benzylamino-N-[o-carboxy-benzoyl]-äthylamin (XVIII): 0.339 g VI e wurden mit 0.25 g Benzylamin gemischt. Unter Wärmeentwicklung setzte die Reaktion ein, und nach Zugabe von etwas Chloroform wurde bis zur klaren Lösung erwärmt. Nach Eindampfen wurde der Rückstand in Wasser gelöst und mit verd. Salzsäure XVIII ausgefällt: 0.300 g (85%), Schmp. 145°; zur Analyse wurde aus Essigester umkristallisiert, Schmp. 155–156°. XVIII ist schwer löslich in CCl_4 und Toluol. IR-Spektrum (KBr): $-\text{NH}$ 3260; $-\text{CO}_2\text{H}$ 3000–2500, 1704; $-\text{CONH}-$ 1657, 1543/cm.

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3$ (352.3) Ber. C 57.95 H 4.30 N 7.96 Gef. C 58.37 H 4.50 N 7.57

N-[2.2.2-Trifluor-1-trifluoroacetamino-äthyl]-glycin-äthylester (XIX): 0.287 g *VIb*, 0.139 g *Glycin-äthylester-hydrochlorid* und 0.28 ccm *Triäthylamin* wurden, in 4 ccm Chloroform gelöst, 10 Min. bei 60° (Bad) gerührt. Nach Aufarbeitung wie bei XX aus Petroläther Ausb. 0.254 g (86%), Schmp. 63–64°. Zur Analyse nochmals aus Petroläther (60–90°), Schmp. 70–71°. IR-Spektrum (KBr): —NH 3360; —CO₂C₂H₅ und —CONH 1721, 1534/cm.

C₈H₁₀F₆N₂O₃ (296.2) Ber. C 32.44 H 4.10 N 9.46 Gef. C 32.56 H 3.75 N 9.59

N-[2.2.2-Trifluor-1-benzyloxy-carbonylamino-äthyl]-glycin-äthylester (XX): 0.65 g *VI d* und 0.34 g *Glycin-äthylester-hydrochlorid* wurden unter Rühren und Eiskühlung in 10 ccm Chloroform gelöst. Nach Zugabe von 0.67 ccm *Triäthylamin* wurde über Nacht stehengelassen, das Chloroform i. Vak. entfernt und der Rückstand zwischen Essigester und Wasser verteilt. Eindampfen der organischen Phase lieferte 0.637 g (97%) *XX*, Schmp. 73–74°, aus Petroläther (80–110°) Schmp. 77–77.5°.

C₁₄H₁₇F₃N₂O₄ (334.3) Ber. C 50.29 H 5.13 N 8.38 Gef. C 50.56 H 5.17 N 8.27

2.2.2'.2'.2'-Hexafluor-1.1'-dibenzamino-diäthyläther (XXI): 1.5 g *VIc* wurden mit 0.35 g *Kaliumhydroxyd* in 10 ccm Wasser und 70 ccm Tetrahydrofuran 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Einengen i. Vak. kristallisierte *XXI* aus. Nach Stehenlassen im Eisschrank Ausb. 0.5 g, Schmp. 252°. Beim schnellen Erhitzen sintert oder schmilzt die Verbindung bei 215 bis 218°, erstarrt zu langen Nadeln und schmilzt erneut bei 252°. Aus der Mutterlauge wurden noch 0.25 g *XXI* gewonnen, die letzten Fraktionen lieferten 0.1 g Benzamid. Gesamtausb. an *XXI* 71%. Zur Analyse wurde aus Äthanol umkristallisiert, lange Nadeln, Schmp. 215 und 253°. Die Verbindung sublimiert (0.2 Torr, 170° Bad). IR-Spektrum (KBr): —NH 3215; —CONH— 1653, 1511/cm.

C₁₈H₁₄F₆N₂O₃ (420.3) Ber. C 51.43 H 3.36 F 27.12 N 6.67
Gef. C 51.49 H 3.38 F 27.15 N 6.92

2.2.2-Trifluor-*N*-benzoyl-äthylamin (*XXII*): Die Suspension von 0.885 g *VIc* in 20 ccm Äthanol wurde unter Eiskühlung und Rühren mit 0.57 g *Natriumborhydrid* versetzt. Nach Beendigung der lebhaften Reaktion (Mercaptanentwicklung) wurde noch 1 Stde. im Eisbad und 2 Stdn. bei 20° aufbewahrt. Nach Einengen i. Vak. wurde der Rückstand mit Wasser versetzt und 3 mal mit Essigester ausgeschüttelt. Eindampfen der organischen Phase ergab 0.56 g (92%) *XXII*, Schmp. 115–116°, Schmp. nach Sublimation 116° (Lit.²⁴): 115–116°, Misch-Schmp. mit authent. Material 115–116°. IR-Spektrum (KBr): —NH 3280; —CONH— 1647, 1527/cm. NMR-Spektrum: —CH₂ d × q 4.20 ppm (*J*_{H,F} = 8.5 Hz, *J*_{H,NH} = 6.8 Hz).

4.4.4-Trifluor-3-benzoylamino-buten-(1) (*XXIII*): Eine Lösung von *Vinylmagnesiumbromid* wurde aus 5.6 g Vinylbromid und 1.24 g Magnesium in 23 ccm Tetrahydrofuran hergestellt²⁵. Nachdem beim Erhitzen alles Magnesium in Lösung gegangen war, wurde auf 0° abgekühlt und unter kräftigem Rühren die Lösung von 2.4 g *VIc* in 60 ccm Tetrahydrofuran zugegeben. Nach 3 Stdn. bei 0° wurde das überschüss. Grignard-Reagens durch Zugabe von 15 ccm 30-proz. Essigsäure zerstört. Das Tetrahydrofuran wurde i. Vak. weitgehend abdestilliert, der Rückstand mit 2*n* H₂SO₄ angesäuert und mehrmals mit Essigester ausgeschüttelt. Das nach Eindampfen des Essigesters erhaltene Rohprodukt wurde an Aluminiumoxyd (Woelm, neutral, Aktivität 1) chromatographiert. Elution zuerst mit Benzol/Essigester (9:1) und sodann mit Benzol/Essigester (1:1) lieferte 1.35 und 0.14 g *XXIII* (Ausb. 78%), Schmp. nach Sublimation 112°. IR-Spektrum (CHCl₃): —NH 3413; —CONH— 1673, 1504; —CH=CH₂ 1647/cm

²⁴ E. J. BOURNE, S. W. HENRY, C. E. M. TATLOW und J. C. TATLOW, *J. chem. Soc.* [London] **1952**, 4014.

²⁵ H. NORMANT in *Advances in Org. Chem.*, Vol. 2, S. 37, Interscience Publishers, New York 1960.

(Schulter). Das NMR-Spektrum zeigte 4 Protonen im Vinylbereich ($-\text{CH}$ und $-\text{CH}=\text{CH}_2$) und 6 Protonen im aromatischen Bereich ($-\text{NH}$ und $-\text{C}_6\text{H}_5$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{NO}$ (229.2) Ber. C 57.64 H 4.40 N 6.12 Gef. C 57.87 H 4.56 N 5.69

4.4.4-Trifluor-3-acetamino-2.2-diphenyl-butyrionitril (XXIV)

a) 0.156 g Kalium wurden in einem mit Stickstoff gefüllten Schlenk-Rohr in 10 ccm absol. *tert.*-Butylalkohol gelöst. Nacheinander wurden 0.370 g Diphenylacetoneitril (1.1 Moläquiv.) und 0.468 g VIa zugegeben. Beim Rühren ging das Sulfon allmählich in Lösung. Nach etwa 15 Min. begann sich ein Niederschlag abzuscheiden (K-Salz von XXIV), der bald die Lösung erfüllte. Nach 2 Tagen wurde etwas Eisessig zugefügt, i. Vak. eingedampft und wie bei IX unter a) aufgearbeitet. Aus CCl_4 Ausb. 0.366 g (55%), Schmp. 183–184°, nochmals aus CCl_4 Schmp. 184°.

b) 2.33 g VIa, 2.52 g Diphenylacetoneitril (1.5 Moläquiv.) und 0.36 g Natriumhydrid wurden in 20 ccm absol. Diäthylenglykol-dimethyläther unter Stickstoff 4 Stdn. auf 120–130° und 1 Stde. auf 140–150° erhitzt. Die leicht braun gefärbte Lösung wurde mit etwas Eisessig versetzt und mit Wasser und Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt. Nach Trocknen der organischen Phase mit Magnesiumsulfat wurde i. Vak. eingedampft und aus CCl_4 umkristallisiert. Ausb. 1.90 g (57%). Schmp. 184°. IR-Spektrum (KBr): $-\text{NH}$ 3290; $-\text{CN}$ 2232 (schwach); $-\text{CONH}-$ 1684, 1520/cm. NMR-Spektrum: $-\text{CH}_3$ s 2.14 (3); $-\text{CH}$ m \sim 6.0 (1); $-\text{NH}$ und arom. H m \sim 7.36 ppm (11).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}$ (332.3) Ber. C 65.05 H 4.55 N 8.43

Gef. C 64.89 H 4.54 N 8.34 Mol.-Gew. 332 (massenspektrometr.)

4.4.4-Trifluor-2.3-diacetamino-2-äthoxycarbonyl-buttersäure-äthylester (XXV): 1.17 g VIa und 1.10 g Acetaminomalonester wurden, wie bei XXIV unter a) beschrieben, mit einer Lösung von 0.39 g Kalium in 30 ccm *tert.*-Butylalkohol 2 Tage stehengelassen. Der nach üblicher Aufarbeitung erhaltene Rückstand ergab aus CCl_4 /Petroläther 0.40 g (22%) XXV, Schmp. 118–119°, nochmals aus CCl_4 : Schmp. unverändert. IR-Spektrum (KBr): $-\text{NH}$ 3195; $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 1736; $-\text{CONH}-$ 1645 (breit), 1538–1520/cm.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_6$ (355.3) Ber. C 43.95 H 5.11 N 7.89 Gef. C 44.04 H 5.21 N 7.75

DL-3.3.3-Trifluor-2-amino-N-benzoyl-propionsäure (XXVI): Zur Lösung von 0.229 g 4.4.4-Trifluor-3-benzoylamino-buten-(1) (XXIII) in 10 ccm Aceton wurden innerhalb von 2 Min. 0.92 g Kaliumpermanganat in 30 ccm Wasser gegeben. Nach 15 Min. wurde mit 2n H_2SO_4 angesäuert und bis zur Entfärbung mit Natriumhydrogensulfid versetzt. Nun wurde i. Vak. eingeeengt und 2 mal mit Essigester extrahiert. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat und Eindampfen hinterblieben 0.203 g Rückstand. Er wurde in wenig Natriumhydrogencarbonatlösung gelöst und durch Ausschütteln mit Äther von Neutralprodukten getrennt. Beim Ansäuern der wäbr. Phase kristallisierte XXVI aus. Ausb. 0.058 g (23%), Schmp. 148–152° (Zers.), aus Wasser Schmp. 153–154°. IR-Spektrum (KBr): $-\text{NH}$ 3344; $-\text{CO}_2\text{H}$ 2900 bis 2400, 1734–1718; $-\text{CONH}-$ 1639, 1529/cm.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{F}_3\text{NO}_3$ (247.2) Ber. C 48.58 H 3.26 N 5.67 Gef. C 49.26 H 3.21 N 5.60

Durch Umsetzung mit Diazomethan in Äther wurde der Methylester erhalten, Schmp. 109 bis 110°. Massenspektrum: 261 (M); 230 (M – OCH_3); 202 (M – CO_2CH_3); 105; 77.

2-Benzamino-1-äthansulfonyl-1.2-dicyan-äthylen (XXVII): 1.77 g VIc wurden in 25 ccm Äthanol unter Rühren mit der Lösung von 0.86 g Kaliumcyanid in möglichst wenig Wasser versetzt. Das Sulfon ging dabei in Lösung, und nach einiger Zeit fiel ein Niederschlag aus. Nach 24 Stdn. wurde auf 0° gekühlt, abgesaugt und das schwach gelbliche Produkt mit Äthanol gewaschen: 1.09 g. Es wurde mit verd. Salzsäure versetzt, worauf die Lösung 2 mal mit Essigester ausgeschüttelt wurde. Beim Einengen der getrockneten Extrakte kristallisierte XXVII aus.

Ausb. 0.55 g (32%), Schmp. 186–187°, aus Essigester umkrist. Schmp. 192–194°, farbl. Nadeln. Zur Analyse wurde nochmals umkristallisiert (CHCl₃), Schmp. 198–199°. IR-Spektrum (KBr): –NH(OH) 3367, 3215; –CN 2198; –CONH–(–C(OH)=N–) 1709, 1560/cm.

C₁₃H₁₁N₃O₃S (289.3) Ber. C 53.97 H 3.84 N 14.52 S 11.09

Gef. C 53.88 H 4.09 N 14.63 S 11.1

Mol.-Gew. 289 (massenspektrometr.)

Die nach Absaugen des Niederschlags erhaltene Mutterlauge lieferte nach Eindampfen, Ausziehen mit Essigester und Chromatographie an Al₂O₃ (Woelm, neutral, Aktivität 3) nach Elution mit Benzol 0.20 g (13%) 2.2.2-Trifluor-1-äthoxy-*N*-benzoyl-äthylamin (XII).

2.2.2-Trifluor-1-äthansulfonyl-*N*-phthaloyl-äthylamin (XXXII): 0.72 g 2.2.2-Trifluor-1-äthylmercapto-*N*-phthaloyl-äthylamin (V) wurden in 6 ccm Eisessig und 2.5 ccm Acetanhydrid gelöst und unter Eiskühlung mit 1.25 ccm 35-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt. Nach Aufbewahrung über Nacht bei Raumtemperatur wurde noch 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Eindampfen i. Vak. wurde aus Essigester/Petroläther umkristallisiert: 0.70 g (87%), Schmp. 93°. Zur Analyse wurde aus CCl₄/Petroläther umkristallisiert, Schmp. 97–97.5°. NMR-Spektrum: –CH₃ t 1.58 (*J* = 7.5 Hz); –CH₂ q 3.71; –CH q 6.10 (*J*_{H,F} = 7.7 Hz); arom. Protonen 7.99, 8.01 ppm.

C₁₂H₁₀F₃NO₄S (321.3) Ber. C 44.86 H 3.14 N 4.36 Gef. C 45.13 H 3.44 N 4.15

1-Phthalimido-2.2-bis-[*p*-nitro-phenylmercapto]-1-äthansulfonyl-äthyl- (XXXIV): 0.963 g XXXII und 1.00 g *p*-Nitro-thiophenol in 30 ccm Chloroform wurden nach Zugabe von 1.00 g Triäthylamin über Nacht stehengelassen. Die fast farblose Lösung wurde mit *n* NaOH, verd. Salzsäure und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand kristallisierte aus Tetrachlorkohlenstoff. Ausb. 1.50 g (87%), hellgelb, Schmp. 218–219°, Sintern bei 195°, aus Essigester Schmp. 225–226°, 1.19 g. Die Substanz schmilzt beim raschen Erhitzen bei etwa 210°, erstarrt wieder und schmilzt erneut bei 225–226°. IR-Spektrum (KBr): Phthaloyl- 1779 (schwach), 1724 (stark); –SO₂– 1134; stärkere Banden bei 1595, 1575, 1515, 1340, 877, 850, 739, 722/cm. NMR-Spektrum: –CH₃ t 1.65 (3) (*J* = 7.4 Hz); –CH₂ q 3.87 (2); Phthaloyl-H s 8.63 (4); –SC₆H₄NO₂(*p*) A: d 7.39, d 8.16 (4) (*J* ~8.4 Hz); –SC₆H₄NO₂(*p*) B: d 7.48, d 8.27 ppm (4) (*J* ~8.4 Hz.) Massenspektrum: 571 (M); 478 (M – SO₂C₂H₅, m* 400); 324 (478 – SC₆H₄NO₂, m* 220); 278 (324 – NO₂, m* 239); 104; 76.

C₂₄H₁₇N₃O₈S₃ (571.5) Ber. C 50.43 H 3.01 F 0.00 N 7.54 S 16.84

Gef. C 50.26 H 3.02 F 0.00 N 7.22 S 16.4

Additionsverbindung zwischen *p*-Nitro-benzolsulfonsäure und Benzamid: 2.56 g 2.2.2-Trifluor-1-[*p*-nitro-phenylmercapto]-*N*-benzoyl-äthylamin (XV) wurden in 20 ccm Eisessig mit 3.5 ccm Acetanhydrid und 2.15 ccm 35-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt. Nach vorsichtigem Erwärmen trat eine exotherme Reaktion ein. Sodann wurde 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt und i. Vak. eingedampft. Der kristalline Rückstand wurde mit Chloroform versetzt und abgesaugt. Ausb. 1.72 g (74%), Schmp. 187–189°. Zur Analyse wurde aus Eisessig umkristallisiert, Schmp. 191–192°, lange, farblose Nadeln.

C₆H₅NO₅S·C₇H₇NO (324.3) Ber. C 48.14 H 3.73 N 8.64 Gef. C 47.95 H 3.89 N 8.34

Beim Lösen der Additionsverbindung in Wasser kristallisiert Benzamid aus. Das Addukt kann auch durch Zugabe von *p*-Nitro-benzolsulfonsäure zu einer Lösung von Benzamid in Eisessig erhalten werden und kann zur Reinigung von *p*-Nitro-benzolsulfonsäure dienen.