

Friedrich Weygand, Wolfgang Steglich, Istvan Lengyel,
Ferdinand Fraunberger, Alfred Maierhofer und Walter Oettmeier

N-Acyl-trihalogenacetaldimine als reaktive Zwischenstufen bei
Eliminierungs-Additions-Reaktionen, III¹⁾

Darstellung und Reaktionen der 1.2.2.2-Tetrahalogen-*N*-acyl-äthylamine

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 4. Januar 1966)



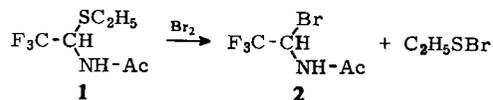
Methoden zur Darstellung von 1.2.2.2-Tetrahalogen-*N*-acyl-äthylaminen werden beschrieben. Diese Verbindungen tauschen leicht das 1-ständige Halogenatom gegen Nucleophile aus. Dabei ist die Reaktion mit Alkoholen von besonderem Interesse, da sie zum Schutz der Hydroxylgruppen des Serins, Threonins oder Cholesterins verwendet werden kann. Durch Behandeln mit Triäthylamin in Tetrahydrofuran sind aus den 1.2.2.2-Tetrahalogen-*N*-acyl-äthylaminen die freien *N*-Acyl-trihalogenacetaldimine zugänglich. Die Reaktionen der Trifluor- und der Trichlor-Verbindungen werden miteinander verglichen.



2.2.2-Trifluor-1-äthansulfonyl-*N*-acyl-äthylamine reagieren mit Nucleophilen in Gegenwart von Basen nach einem Eliminierungs-Additions-Mechanismus^{1,2)}. Wegen der Möglichkeit, die Reaktion zum reversiblen Schutz von SH-, NH₂- und OH-Gruppen auszunützen³⁾, wurden neue Methoden zur Darstellung der intermediär auftretenden *N*-Acyl-trifluoracetaldimine gesucht. Als einfachster Weg bot sich hierbei die Halogenwasserstoff-Eliminierung aus 2.2.2-Trifluor-1-halogen-*N*-acyl-äthylaminen an, deren Synthese zunächst beschrieben wird.

A. Darstellung von 2.2.2-Trifluor-1-halogen-*N*-acyl-äthylaminen

Die aus 2-Trifluormethyl-pseudooxazonen-(5)⁴⁾ leicht zugänglichen 2.2.2-Trifluor-1-äthylmercapto-*N*-acyl-äthylamine (**1**)²⁾ können durch Erhitzen mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff in hohen Ausbeuten in 2.2.2-Trifluor-1-brom-*N*-acyl-äthylamine (**2**) verwandelt werden:



¹⁾ II. Mitteil.: F. Weygand, W. Steglich, I. Lengyel und F. Fraunberger, Chem. Ber. **99**, 1932 (1966), vorstehend.

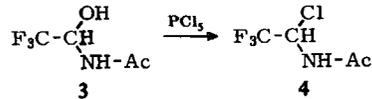
²⁾ F. Weygand und W. Steglich, Chem. Ber. **98**, 487 (1965).

³⁾ F. Weygand, W. Steglich und I. Lengyel, Acta chim. Acad. Sci. hung. **44**, 19 (1965).

⁴⁾ F. Weygand, W. Steglich und H. Tanner, Liebigs Ann. Chem. **658**, 128 (1962).

Auf dieselbe Weise können auch 2.2.2-Trifluor-1-hydrazino-*N*-acyl-äthylamine zu den Bromiden **2** oxydiert werden.

Besonders einfach ist die Darstellung von 2.2.2-Trifluor-1-chlor-*N*-acyl-äthylaminen (**4**) aus den Hydroxyverbindungen **3** durch Umsetzung mit PCl_5 . Diese Methode wurde schon bei den entsprechenden Chloralderivaten verwendet⁵⁾. Die Hydroxyverbindungen können durch Erhitzen der Säureamide mit Fluoralhydrat unter Zusatz von etwas Schwefelsäure erhalten werden.



Die 2.2.2-Trifluor-1-halogen-*N*-acyl-äthylamine sind gut kristallisierte, bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß haltbare Substanzen, deren Eigenschaften in Tab. 1 zusammengefaßt sind.

Tab. 1. Dargestellte 2.2.2-Trifluor-1-halogen-*N*-acyl-äthylamine **2** und **4**

$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{F}_3\text{C}-\text{CH} \\ \\ \text{NH}-\text{Ac} \\ \\ \text{Ac} \end{array}$	X	Ausb. % Methode*)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N
2a	CH_3CO	Br 89 b	108°	$\text{C}_4\text{H}_5\text{BrF}_3\text{NO}$ (220.0)	Ber. 21.84 Gef. 22.09	2.29 2.43	6.37 6.31
2b	CF_3CO	Br 41 b	51—52°	$\text{C}_4\text{H}_2\text{BrF}_6\text{NO}$ (274.0)	17.53	0.74 0.98	
2c	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$	Br 89 b 46 (c)	112°	$\text{C}_9\text{H}_7\text{BrF}_3\text{NO}$ (282.2)	38.32 38.83	2.52 2.52	4.97 4.72
2d	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCO}$	Br 83 b	101—102°	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{BrF}_3\text{NO}_2$ (312.1)	38.48 37.82	2.91 2.89	4.49 4.65
4a	CH_3CO	Cl 86 a	85°	$\text{C}_4\text{H}_5\text{ClF}_3\text{NO}$ (175.5)	27.37 27.59	2.84 2.92	7.97 7.66
4c	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$	Cl 96 a	96°	$\text{C}_9\text{H}_7\text{ClF}_3\text{NO}$ (237.6)	45.49 45.46	2.95 3.06	5.90 5.90
4d	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCO}$	Cl 81 a	84°	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ClF}_3\text{NO}_2$ (267.6)	44.89 44.74	3.38 3.45	5.24 5.35

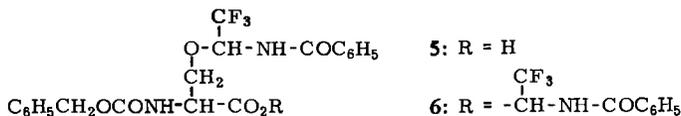
*) Methoden: a Umsetzung der Hydroxyverbindungen **3** mit PCl_5 , b der Sulfide **1** mit Brom und c der entspr. 1-Hydrazino-Verbindung mit Brom.

B. Reaktionen der 2.2.2-Trifluor-1-halogen-*N*-acyl-äthylamine

2.2.2-Trifluor-1-halogen-*N*-acyl-äthylamine reagieren mit Nucleophilen äußerst leicht unter Austausch des 1-ständigen Halogenatoms. Mit Thiolaten, Aminen, Aziden und anderen starken Nucleophilen entstehen dabei dieselben Verbindungen wie mit den entsprechenden 2.2.2-Trifluor-1-äthansulfonyl-*N*-acyl-äthylaminen^{1,2)}. Als Beispiel sei die Reaktion mit Natriumazid in Dioxan/Wasser erwähnt, die 2.2.2-Trifluor-1-azido-*N*-acyl-äthylamin ergibt. Die wesentlich größere Reaktionsfähigkeit der Halogenide kommt besonders bei der Umsetzung mit Alkoholen zum

⁵⁾ A. N. Meldrum und G. M. Vad, J. Indian chem. Soc. **13**, 117 (1936), C. **1936**, II, 3090.

Ausdruck. Im Gegensatz zu den Sulfonen reagieren sie mit Hydroxyverbindungen in Gegenwart von Basen schon bei Raumtemperatur in molaren Verhältnissen. So kann aus Benzyloxycarbonyl-L-serin je nach Menge des zugesetzten **2c** entweder die *O*-geschützte Verbindung **5** oder der *O*-geschützte Ester **6** hergestellt werden.

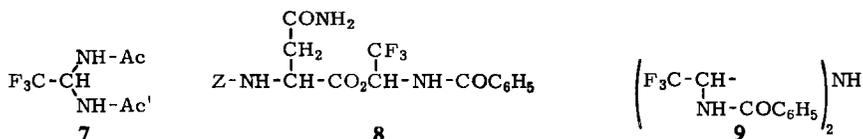


Analog läßt sich auch die Hydroxygruppe des Threonins blockieren. Auf die Bedeutung dieser Derivate für die Peptidchemie soll in einer weiteren Veröffentlichung eingegangen werden. Bei allen Umsetzungen mit Alkoholen ist auf peinlichen Ausschluß von Feuchtigkeit zu achten, da sonst vorwiegend 2.2.2.2'-Hexafluor-1.1'-bis-acylamino-diäthyläther entstehen. Tab. 2 gibt einen Überblick über die mit Hydroxyverbindungen erhaltenen Derivate.

Tab. 2. Umsetzungsprodukte von 2.2.2-Trifluor-1-halogen-*N*-acyl-äthylaminen mit Hydroxyverbindungen in Gegenwart von Triäthylamin

Nr.	Halogenid	Hydroxyverbindung	$\text{F}_3\text{C}-\text{CH}$ Ac	$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{NH}-\text{Ac} \\ \\ \text{X} \end{array}$	Ausb. %
1	2c	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$	OC_2H_5	95
2	2d	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCO}$	OC_2H_5	96
3	2c	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{F}_3\text{C}-\text{CH} \\ \\ \text{NHCOC}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$	$\begin{array}{c} \text{OCH}-\text{CF}_3 \\ \\ \text{NHCOC}_6\text{H}_5 \end{array}$	95
4	2c	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{Cl}_3\text{C}-\text{CH} \\ \\ \text{NHCOC}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$	$\begin{array}{c} \text{OCH}-\text{CCl}_3 \\ \\ \text{NHCOC}_6\text{H}_5 \end{array}$	86
5	2c	Cholesterin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$	Cholesteryl	66
6	2c	Benzyloxycarbonyl-L-serin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$	s. Formel 5	75
7	2c	Benzyloxycarbonyl-L-serin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$	s. Formel 6	74
8	2d	Benzyloxycarbonyl-L-serin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCO}$	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2-\text{CH}-\text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{NH}-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	69
9	2c	Benzyloxycarbonyl-L-threonin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OCH}-\text{CH}-\text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{NH}-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	72

Carbonsäuren reagieren mit 2.2.2-Trifluor-1-halogen-*N*-acyl-äthylaminen zu 2.2.2-Trifluor-1-acyloxy-*N*-acyl-äthylaminen, einfache Säureamide wie Acetamid oder Benzamid ergeben Bis-aminoacyl-Derivate vom Typ 7. Sind in einem Molekül sowohl Carbonsäure- als auch Säureamidgruppen vorhanden, so reagiert vorzugsweise das Carboxylat. So liefert Benzyloxycarbonyl(*Z*)-L-asparagin mit **2c** den Ester **8**.



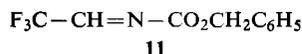
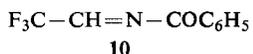
Bei der Umsetzung von **2c** mit Ammoniak entsteht das doppelt substituierte Amin **9**, das auch aus 2.2.2-Trifluor-1-benzamino-äthylamin¹⁾ durch Umsetzung mit weiterem **2c** erhältlich ist.

C. N-Acyl-trifluoracetaldimine

Wird **2c** in wasserfreiem THF mit Triäthylamin versetzt, so fällt sofort Triäthylammoniumbromid aus. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. hinterbleibt eine unangenehm riechende Flüssigkeit, die durch Vakuumdestillation gereinigt werden kann. Nach Analyse und PMR-Spektrum handelt es sich dabei um N-Benzoyl-trifluoracetaldimin (**10**).

Im PMR-Spektrum (in CCl₄)⁶⁾ tritt ein den Phenylsignalen überlagertes Quartett bei $\delta = 7.97$ ($J = 3.3$ Hz) auf, das dem Proton an der C=N-Doppelbindung zugeordnet werden kann. Im IR-Spektrum sind keine Banden im NH-Bereich vorhanden. Die CH=N-CO-Gruppierung liefert Banden bei 1712 und 1686/cm. **10** ist äußerst reaktionsfähig und geht an der Luft rasch in 2.2.2.2'.2'.2'.2'-Hexafluor-1.1'-bis-benzamino-diäthyläther über.

Während N-Acetyl-trifluoracetaldimin infolge seiner großen Reaktionsfähigkeit nicht rein hergestellt werden konnte, gelang die Isolierung des N-Benzoyloxycarbonyl-trifluoracetaldimins (**11**).



Es zeigt im PMR-Spektrum das charakteristische F₃C-CH=N-Quartett bei $\delta = 7.84$ ($J = 3.0$ Hz) neben den Phenyl- und Methylensignalen bei $\delta = 7.28$ und 5.18. Die -OCO-N=C-Gruppe erscheint im IR-Spektrum als intensive Bande bei 1740/cm.

Mit der Isolierung der N-Acyl-trifluoracetaldimine wird ihre Rolle als Zwischenprodukte bei den Reaktionen der 2.2.2-Trifluor-1-äthansulfonyl-N-acyl-äthylamine und der 2.2.2-Trifluor-1-halogen-N-acyl-äthylamine bestätigt. Eine ähnlich große Reaktionsfähigkeit konnte von Kresze und Albrecht⁷⁾ bei den auf andere Weise erhaltenen N-Sulfonyl-trifluoracetaldiminen und N-Sulfonyl-trichloracetaldiminen beobachtet werden.

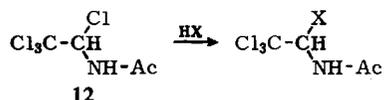
D. 1.2.2.2-Tetrachlor-N-acyl-äthylamine und 2.2.2-Trichlor-1-äthansulfonyl-N-acyl-äthylamine

Nachdem die Chemie der 2.2.2-Trifluor-1-halogen- und 2.2.2-Trifluor-1-äthansulfonyl-N-acyl-äthylamine untersucht worden war, schien ein Vergleich mit den entsprechenden Trichlorverbindungen angebracht. 1.2.2.2-Tetrachlor-N-acyl-äthylamine

⁶⁾ Die PMR-Spektren wurden bei 60 MHz aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm gegen Tetramethylsilan ($\delta = 0.00$) angegeben.

⁷⁾ G. Kresze und R. Albrecht, Chem. Ber. **97**, 490 (1964).

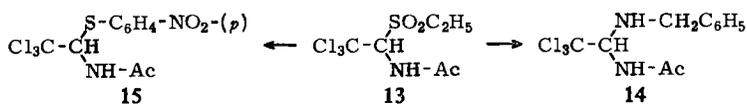
(12) können in einfacher Weise aus den Chloral-Säureamid-Addukten durch Behandeln mit PCl_5 dargestellt werden⁵⁾. Die Verbindungen reagieren mit einer großen Zahl von Nucleophilen HX unter Austausch des 1-ständigen Chloratoms.



Die Umsetzung mit Aminen⁵⁾, Thiolaten, Alkoholaten, Carboxylaten und Aziden ist im Versuchsteil beschrieben. Die Reaktionsprodukte haben meist einen niedrigeren Schmelzpunkt als die Trifluorderivate und kristallisieren häufig weniger gut.

Die Tetrachlor-Verbindungen **12** sind nicht so reaktionsfähig wie die Trifluor-halogen-Derivate. So setzten sie sich nicht mehr mit Acetamid oder Benzamid um. Daher sind die Trifluorderivate den Trichlorverbindungen als mögliche Schutzgruppen vorzuziehen.

Durch Oxydation der entsprechenden Thioäther mit H_2O_2 in Eisessig können die 2.2.2-Trichlor-1-äthansulfonyl-*N*-acyl-äthylamine (**13**) dargestellt werden. Sie tauschen wie die entsprechenden Trifluorverbindungen die Sulfonylgruppe leicht gegen Nucleophile aus. So entsteht mit Benzylamin die Benzylaminverbindung **14** und mit *p*-Nitrothiophenol in Gegenwart von Triäthylamin der Thioäther **15**.



Es ist bemerkenswert, daß trotz der Aktivierung der 1-Stellung in **13** durch die Sulfonylgruppe keine Chlorid-Eliminierung stattfindet.

Wie bei den Trifluorverbindungen treten auch bei den Trichlorverbindungen *N*-Acyl-trihalogenacetalimine als Zwischenstufen auf. So konnte das *N*-Benzyloxycarbonyl-chloralimin aus 1.2.2.2-Tetrachlor-*N*-benzyloxycarbonyl-äthylamin nach HCl -Eliminierung mit Triäthylamin isoliert werden. Die Verbindung zeigt im PMR-Spektrum (in CCl_4) das $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}=\text{N}$ -Proton als Singulett bei $\delta = 7.97$. Die Phenyl- sowie die Methylenprotonen ergeben weitere Singuletts bei $\delta = 7.28$ und 5.19 . Im IR-Spektrum ist eine charakteristische Bande bei $1735/\text{cm}$ sichtbar. Die Verbindung reagiert sofort mit Nucleophilen, z.B. mit Benzylamin oder Äthanol, ist aber gegen Luftfeuchtigkeit beständiger als die Trifluorverbindung.

Analog verhält sich das durch Vakuumdestillation in analysenreiner Form erhältliche *N*-Benzoyl-chloralimin.

Die vorliegende Arbeit wurde durch ein Public Health Service Research Grant des *National Cancer Instituts* (2-F2-CA-11.445-02) an Herrn Dr. I. Lengyel unterstützt. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gilt unser Dank für finanzielle Hilfe.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit dem Infracord von Perkin-Elmer aufgenommen (mit Ausnahme der durch eine Fußnote⁸⁾ gekennzeichneten). Als Massenspektrometer wurde ein CH-4-Gerät (Atlas) verwendet. *m** bei den Massenspektren bedeutet einen metastabilen Peak.

A. Darstellung von 2.2.2-Trifluor-1-halogen-N-acyl-äthylaminen 2 und 4

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 2.2.2-Trifluor-1-brom-N-acyl-äthylaminen (2) (Methode b, Tab. 1)

0.01 Mol 2.2.2-Trifluor-1-äthylmercapto-N-acyl-äthylamin (1)²⁾ wird mit 1 ccm Brom in 10–20 ccm Tetrachlorkohlenstoff 3–5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Bei der N-Trifluoracetyl-(TFA)-Verbindung ist 24stdg. Erhitzen empfehlenswert. Nach Eindampfen i. Vak. wird der Rückstand in heißem Petroläther aufgenommen und kurz mit Aktivkohle aufgeköcht. Die Bromide kristallisieren in langen Nadeln. Die N-TFA-Verbindung ist sehr flüchtig und läßt sich nur schwer von Äthylschwefelbromid trennen. Sie kann durch Destillation i. Vak. und Kristallisation aus Petroläther (Kühlung auf –20°) rein erhalten werden.

1. 2.2.2-Trifluor-1-brom-N-acetyl-äthylamin (2a): Lange Nadeln, sublimiert bei 50–60°/12 Torr.

IR (KBr): –NH– 3300; –CONH– 1690, 1540/cm.

2. 2.2.2-Trifluor-1-brom-N-trifluoracetyl-äthylamin (2b): Schmp. 51–52° (im geschlossenen Röhrchen).

IR (CCl₄): –NH– 3410; –CONH– 1765, 1515/cm (sehr schwach).

3. 2.2.2-Trifluor-1-brom-N-benzoyl-äthylamin (2c)

IR (KBr): –NH– 3255; –CONH– 1662, 1515/cm.

Zur Darstellung aus 2.2.2-Trifluor-1-hydrazino-1-benzamino-äthan¹⁾ (Methode c) wurden 0.25 g mit Brom (Überschuß) in 10 ccm Chloroform 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Ausb. 0.14 g (46%).

4. 2.2.2-Trifluor-1-brom-N-benzyloxycarbonyl-äthylamin (2d)

IR (KBr): –NH– 3310; –NHCO– 1720, 1540/cm.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 2.2.2-Trifluor-1-hydroxy-N-acyl-äthylaminen (3)

a) 0.01 Mol Acetamid, Benzamid bzw. Benzylurethan wird in einem Bombenrohr mit 0.01 Mol Fluoralhydrat und konz. Schwefelsäure (0.5, 0.35 bzw. 0.1 ccm) 12 Stdn. auf 80° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird in Essigester aufgenommen und zur Entfernung der Schwefelsäure mit festem Natriumhydrogencarbonat geschüttelt, sodann mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Nach Zugabe von Petroläther kristallisieren die noch etwas Ausgangsmaterial enthaltenden Hydroxyverbindungen aus. Sie können direkt zur Herstellung der Chloride verwendet werden.

b) In eine Lösung von 0.01 Mol Säureamid in 25 ccm wasserfreiem Glykol-dimethyläther wird bei 30–40° Trifluoracetaldehyd bis zur Sättigung eingeleitet. Der Reaktionskolben trägt dabei einen mit Methanol/Trockeneis gekühlten Rückflußkühler. Nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wird aus Essigester/Petroläther umkristallisiert.

5. 2.2.2-Trifluor-1-hydroxy-N-acetyl-äthylamin: Ausb. nach a) 52%, Schmp. 116°.

IR (KBr): –NH– 3310; –OH breit 3050; –CONH– 1680, 1550/cm.

C₄H₆F₃NO₂ (157.0) Ber. C 30.59 H 3.82 N 8.92 Gef. C 30.79 H 4.08 N 8.31

6. 2.2.2-Trifluor-1-hydroxy-N-benzoyl-äthylamin¹⁾: Ausb. nach a) 78%, nach b) quantitativ.

⁸⁾ Mit Gerät Modell 21 von Perkin-Elmer aufgenommen.

7. 2.2.2-Trifluor-1-hydroxy-N-benzyloxycarbonyl-äthylamin¹⁾: Ausb. nach a) 69%, nach b) quantitativ.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 2.2.2-Trifluor-1-chlor-N-acyl-äthylaminen (4) (Methode a, Tab. 1)

0.01 Mol 2.2.2-Trifluor-1-hydroxy-N-acyl-äthylamin (3) wird mit 2.3 g PCl_5 verrieben, wobei Aufschäumen und starke Erwärmung eintritt. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad wird mit heißem Petroläther ausgezogen; beim Abkühlen kristallisieren die Chlor-Verbindungen in langen Nadeln.

8. 2.2.2-Trifluor-1-chlor-N-acetyl-äthylamin (4a)

IR (KBr): —NH— 3290; —CONH— 1695, 1540/cm.

9. 2.2.2-Trifluor-1-chlor-N-benzoyl-äthylamin (4c)

IR (KBr): —NH— 3330; —CONH— 1660, 1530/cm.

10. 2.2.2-Trifluor-1-chlor-N-benzyloxycarbonyl-äthylamin (4d)

IR (KBr): —NH— 3250; —CONH— 1695, 1560/cm.

B. Reaktionen der 2.2.2-Trifluor-1-halogen-N-acyl-äthylamine

11. 2.2.2-Trifluor-1-azido-N-benzoyl-äthylamin: 0.5 g 2c wurden in 15 ccm Dioxan mit einer gesätt. Lösung von 0.23 g Natriumazid in Wasser 10 Min. geschüttelt. Es trat schwache Erwärmung auf. Beim Verdünnen mit Wasser erfolgte Kristallisation. Eine zweite Fraktion wurde durch Ausschütteln der Lösung mit Essigester erhalten. Aus Petroläther Ausb. 0.34 g (79%), Schmp. 96–97° (Lit.¹⁾: 96–97°.

12. 2.2.2-Trifluor-1-azido-N-benzyloxycarbonyl-äthylamin: Aus 1.0 g 2d und 0.5 g Natriumazid wie vorstehend. Ausb. 0.73 g (83%), Schmp. 70°.

IR (KBr): —NH— 3270; —N₃ 2130; —OCONH— 1710, 1540/cm.

$C_{10}H_9F_3N_4O_2$ (274.2) Ber. C 43.80 H 3.32 Gef. C 44.20 H 3.30

13. 2.2.2-Trifluor-1-äthoxy-N-benzoyl-äthylamin (Tab. 2, Nr. 1): 70 mg 2c wurden in wenig Äthanol mit 3 Tropfen Triäthylamin versetzt. Es fiel sofort Triäthylammoniumbromid aus. Beim Verdünnen mit Wasser kristallisierte die Verbindung. Ausb. 59 mg (95%), Schmp. 107–108° (Petroläther) (Lit.²⁾: 107–108°.

14. 2.2.2-Trifluor-1-äthoxy-N-benzyloxycarbonyl-äthylamin (Tab. 2, Nr. 2): Aus 0.2 g 2d, 0.3 ccm Äthanol und 5 Tropfen Triäthylamin wie vorstehend. Ausb. 0.17 g (96%), Schmp. 80°.

IR (KBr): —NH— 3290; —OCONH— 1705, 1540/cm.

$C_{12}H_{14}F_3NO_3$ (277.3) Ber. C 51.98 H 5.10 N 5.05 Gef. C 52.18 H 5.00 N 4.98

15. 2.2.2.2'.2'.2'-Hexafluor-1.1'-bis-benzamino-diäthyläther (Tab. 2, Nr. 3): 50 mg 2.2.2-Trifluor-1-hydroxy-N-benzoyl-äthylamin und 65 mg 2c wurden in wenig über $LiAlH_4$ dest. THF mit 3 Tropfen Triäthylamin versetzt. Nach 2 Tagen wurde eingedampft, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und nach Ausschütteln mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat vom Lösungsmittel befreit. Aus Essigester/Petroläther Ausb. 91 mg (95%), Schmp. und Misch-Schmp.²⁾ 251°.

16. 2.2.2-Trifluor-2'.2'.2'-trichlor-1.1'-bis-benzamino-diäthyläther (Tab. 2, Nr. 4): 0.28 g 2.2.2-Trichlor-1-hydroxy-N-benzoyl-äthylamin⁹⁾ und 0.30 g 2c wurden wie vorstehend umgesetzt. Aus Essigester 0.43 g (86%), Schmp. 233° (Zers.).

IR (KBr)⁸⁾: —NH— 3290; —CONH— 1665, 1515/cm.

$C_{18}H_{14}Cl_3F_3N_2O_3$ (469.7) Ber. C 46.03 H 3.01 N 5.97 Gef. C 46.22 H 3.05 N 5.77

⁹⁾ O. Jacobsen, Liebigs Ann. Chem. 157, 243 (1871).

17. *O*-[2.2.2-Trifluor-1-benzamino-äthyl]-cholesterin (Tab. 2, Nr. 5): 0.6 g Cholesterin und 0.5 g **2c** wurden mit 1 ccm *Triäthylamin* in frisch über LiAlH_4 dest. THF über Nacht stehengelassen. Nach üblicher Aufarbeitung aus Petroläther Ausb. 0.6 g (66%), Schmp. 127°, dünn-schichtchromatographisch (Silicagel G, Laufmittel Benzol/Essigester (19:1)) einheitlich.

IR (KBr)⁸⁾: —NH— 3280; —CONH— 1655, 1520/cm.

$\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$ (587.8) Ber. C 73.55 H 8.93 N 2.38 Gef. C 73.15 H 9.09 N 2.40

18. *O*-[2.2.2-Trifluor-1-benzamino-äthyl]-*N*-benzyloxycarbonyl-*L*-serin (**5**) (Tab. 2, Nr. 6): 0.50 g *Benzyloxycarbonyl-L-serin* und 0.60 g **2c** wurden in 10 ccm frisch über LiAlH_4 dest. THF gelöst und mit 0.7 ccm *Triäthylamin* versetzt. Nach 10stdg. Stehenlassen bei 20° wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit etwas Wasser versetzt, wobei wenig ungelöst blieb. Ansäuern lieferte die Verbindung, die nach Abfiltrieren, Lösen in Essigester, Trocknen mit Natriumsulfat und Eindampfen als Öl zurückblieb. Beim Anreiben mit Essigester erfolgte Kristallisation. Ausb. 0.72 g (75%), Schmp. 166°.

IR (KBr)⁸⁾: —NH— 3300; —CO₂H 2850—2300, 1755—1725; —OCONH— 1695; —CONH— 1660, 1527/cm.

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_6$ (440.4) Ber. C 54.54 H 4.36 N 6.36 Gef. C 54.46 H 4.61 N 6.40

19. *O*-[2.2.2-Trifluor-1-benzamino-äthyl]-*N*-benzyloxycarbonyl-*L*-serin-[2.2.2-trifluor-1-benzamino-äthylester] (**6**) (Tab. 2, Nr. 7): 0.30 g *Benzyloxycarbonyl-L-serin* und 0.72 g **2c** wurden wie vorstehend umgesetzt. Nach Verdampfen des Tetrahydrofurans wurde der Rückstand zwischen Essigester und Wasser verteilt. Die organische Phase lieferte nach Trocknen und Eindampfen aus Essigester/Petroläther 0.6 g (74%), Schmp. 160° (Zers.).

IR (KBr)⁸⁾: —NH— 3280; —CO₂C 1768; —OCONH— 1688; —CONH— 1666, 1521/cm.

$\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_7$ (641.6) Ber. C 54.29 H 3.94 N 6.55 Gef. C 53.77 H 4.27 N 6.11

20. *O*-[2.2.2-Trifluor-1-benzyloxycarbonylamino-äthyl]-*N*-benzyloxycarbonyl-*L*-serin (Tab. 2, Nr. 8): Aus 0.24 g *Benzyloxycarbonyl-L-serin*, 0.34 g **2d** und 0.31 ccm *Triäthylamin* in absol. THF wie bei 13. beschrieben. Ausb. 0.324 g (69%), Schmp. unscharf bei 120—125° (Sintern ab 115°).

IR (KBr): —NH— 3300; —CO₂H 2860—2270, 1740; —CONH— 1705, 1540/cm.

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_7$ (470.4) Ber. C 53.61 H 4.51 N 5.96 Gef. C 53.94 H 4.89 N 5.89

21. *O*-[2.2.2-Trifluor-1-benzamino-äthyl]-*N*-benzyloxycarbonyl-*L*-threonin (Tab. 2, Nr. 9): 0.5 g *Benzyloxycarbonyl-L-threonin*, 0.6 g **2c** und 0.7 ccm *Triäthylamin* wurden, wie bei 13. beschrieben, umgesetzt. Aus Essigester/Petroläther 0.65 g (72%).

IR (KBr)⁸⁾: —NH— 3330; —CO₂H 2860—2220, 1748; —OCONH— 1725; —CONH— 1660, 1552, 1515/cm.

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_6$ (454.4) Ber. C 55.50 H 4.67 N 6.17 Gef. C 55.29 H 4.67 N 6.27

22. 2.2.2-Trifluor-1-acetoxy-*N*-benzoyl-äthylamin: 0.2 g **2c** wurden in 1 ccm *Eisessig* und 3 ccm THF gelöst und mit *Triäthylamin* bis zur neutralen Reaktion versetzt. Nach Eindampfen i. Vak. wurde der Rückstand zwischen Wasser und Essigester verteilt. Aus Äther/Petroläther Ausb. 0.17 g (92%), Schmp. und Misch-Schmp.¹⁾ 133°.

23. 2.2.2-Trifluor-1-acetamino-1-benzamino-äthan (**7**, $\text{Ac} = \text{CH}_3\text{CO}$, $\text{Ac}' = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$): 0.1 g *Acetamid* und 0.47 g **2c** wurden in 10 ccm über LiAlH_4 dest. THF mit 0.3 ccm *Triäthylamin* versetzt und 20 Stdn. stehengelassen. Nach Eindampfen i. Vak. wurde der Rückstand mit etwas Wasser digeriert und aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Nach Sublimation bei 195°/12 Torr Ausb. 0.42 g (96%), Schmp. und Misch-Schmp.¹⁾ 233°.

24. 2.2.2-Trifluor-1.1-bis-benzamino-äthan (**7**, $\text{Ac} = \text{Ac}' = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$): 0.1 g *Benzamid*, 0.23 g **2c** und 0.12 ccm *Triäthylamin* wurden wie vorstehend umgesetzt. Nach 12 Stdn. wurde

aufgearbeitet. Aus Äthanol/Wasser Ausb. 0.23 g (88%), Schmp. 242–243°. Zur Analyse wurde sublimiert (205°/12 Torr), Schmp. 251–252°.

IR (KBr): —NH— 3290; —CONH— 1660, 1560/cm.

Massenspektrum: 322 (M); 253 (M—CF₃); 217 (M—C₆H₅CO; *m** 196.3); 202 (M—C₆H₅CONH); 121; 105; 77.

C₁₆H₁₃F₃N₂O₂ (322.3) Ber. C 59.62 H 4.07 N 8.69 Gef. C 59.93 H 4.27 N 7.87

25. *N*-Benzoyloxycarbonyl-*L*-asparagin-[2.2.2-trifluor-1-benzamino-äthylester] (8): 0.5 g Benzoyloxycarbonyl-*L*-asparagin wurden in THF mit überschüss. Triäthylamin versetzt und einer Lösung von 0.55 g **2c** zugetropft. Nach 3 Stdn. wurde i. Vak. eingedampft, mit Wasser versetzt und die Verbindung abgesaugt. Aus Essigester/Petroläther 0.42 g (48%), Schmp. 173°.

IR (KBr)⁸⁾: —NH— 3450, 3340, 3245; —CO₂— 1765; —CONH— 1680, 1663, 1536/cm.

C₂₁H₂₀F₃N₃O₆ (467.4) Ber. C 53.96 H 4.32 N 8.99 Gef. C 54.00 H 4.25 N 8.71

26. Bis-[2.2.2-trifluor-1-benzamino-äthyl]-amin (9)

a) 0.3 g 2.2.2-Trifluor-1-benzamino-äthylamin¹⁾ und 0.39 g **2c** wurden in absol. THF mit 0.3 ccm Triäthylamin stehengelassen. Ausb. 0.56 g (97%), aus Essigester Schmp. 248° (Zers.).

IR (KBr): —NH— 3330; —CONH— 1660, 1530/cm.

C₁₈H₁₅F₆N₃O₂ (419.3) Ber. C 51.56 H 3.61 N 10.02 Gef. C 51.80 H 3.84 N 9.64

b) Zu **2c** wurden einige Tropfen konz. Ammoniak-Lösung gegeben. Unter heftiger Reaktion fiel ein Niederschlag aus, der in Schmp. und Misch-Schmp. sowie im IR-Spektrum mit der nach a) hergestellten Verbindung übereinstimmt.

C. *N*-Acyl-trifluoracetalimine

27. *N*-Benzoyl-trifluoracetaldimin (10): 2 g **2c** wurden in 30 ccm über LiAlH₄ dest. THF mit 1.15 ccm Triäthylamin versetzt. Nach Absaugen des gebildeten Triäthylammoniumbromids wurde das Filtrat in einer Kurzwegdestillationsapparatur bei 12 Torr verdampft. Es hinterblieb ein halbkristalliner Rückstand, der bei 40°/0.3 Torr ein blaßgelbes, widerlich riechendes Destillat ergab. Alle Operationen wurden unter trockenem Stickstoff in einer Schlenk-Apparatur ausgeführt.

IR (CCl₄): —CH=N—CO—1712, 1686/cm.

PMR (CCl₄): C₆H₅— m 7.5, m 7.9; F₃C—CH= q 7.97 ppm (*J* = 3.3 Hz).

Nach dem PMR-Spektrum enthielt die Verbindung noch 5.8% THF (CH-Bestimmung) bzw. 2.6% THF (N-Bestimmung, andere Probe). Dies wurde bei der Elementaranalyse berücksichtigt.

C₉H₆F₃NO (201.2) Ber. C 53.73 H 3.01 N 6.96

Ber. korr. C 54.46 H 3.49 N 6.85

Gef. C 54.39 H 3.72 N 6.39

Die Verbindung ist äußerst reaktionsfähig und geht an der Luft sofort in den 2.2.2.2'.2'.2'-Hexafluor-1.1'-bis-benzamino-diäthyläther (Schmp. 251°)²⁾ über.

28. *N*-Benzoyloxycarbonyl-trifluoracetaldimin (11): Aus 0.7 g **2d** und 0.36 ccm Triäthylamin wurde wie vorstehend nach Abdampfen des THF i. Vak. ein Öl erhalten, das ohne weitere Reinigung zur Aufnahme der Spektren verwendet wurde. Beim Versuch, die Verbindung zu destillieren, trat Zersetzung ein.

IR (CCl₄): —CH=N—CO₂—1740/cm.

PMR (CCl₄): —CH₂— s 5.18; C₆H₅— s 7.28; F₃C—CH= q 7.84 ppm.

D. Chloralderivate

29. 2.2.2-Trichlor-1-hydroxy-N-benzyloxycarbonyl-äthylamin: 30.2 g Benzylurethan und 29.4 g wasserfreies Chloral wurden auf dem Wasserbad bis zur vollständigen Verflüssigung erwärmt. Nach Stehenlassen über Nacht bei 20° wurde aus Toluol/Benzol umkristallisiert. Ausb. 58 g (97%), Schmp. 113–114°.

IR (KBr)⁸⁾: —NH— 3300, 3235; —OCONH— 1692; eine Amid-II-Bande fehlt.

PMR (CDCl₃): —OH s 5.05; —CH₂— s 5.11; >CH—NH— AB-q 5.88 (*J* = 10 Hz); C₆H₅— s 7.3 ppm.

C₁₀H₁₀Cl₃NO₃ (298.6) Ber. C 40.23 H 3.37 N 4.69 Gef. C 40.51 H 3.51 N 4.53

30. 1.2.2.2-Tetrachlor-N-benzoyl-äthylamin (12, Ac = C₆H₅CO): 36.8 g Chloral-Benzamid-Addukt⁹⁾ und 24.1 g PCl₅ wurden bis zur vollständigen Verflüssigung miteinander geschüttelt. Nachdem die exotherme Reaktion beendet war, erstarrte die Masse kristallin. Nach Verreiben mit Petroläther wurde abgesaugt. Ausb. 35.6 g (90%), Schmp. 123–124°.

IR (KBr): —NH— 3300; —CONH— 1665, 1525/cm.

C₉H₇Cl₄NO (287.0) Ber. C 37.66 H 2.46 N 4.86 Gef. C 37.61 H 2.62 N 4.90

31. 1.2.2.2-Tetrachlor-N-benzyloxycarbonyl-äthylamin (12, Ac = C₆H₅CH₂OCO): 58 g 2.2.2-Trichlor-1-hydroxy-N-benzyloxycarbonyl-äthylamin und 42 g PCl₅ wurden wie vorstehend umgesetzt. Ausb. 50 g (81%), Schmp. 78–79°.

IR (KBr)⁸⁾: —NH— 3300; —OCONH— 1703, 1528/cm.

PMR (CCl₄): —CH₂— s 5.09; >CH—NH— AB-q 6.24 (*J* = 10 Hz); C₆H₅— s 7.22 ppm.

C₁₀H₉Cl₄NO₂ (317.0) Ber. C 37.89 H 2.86 N 4.42 Gef. C 37.76 H 2.93 N 4.46

32. 2.2.2-Trichlor-1-benzamino-äthylamin¹⁰⁾: 5 g 1.2.2.2-Tetrachlor-N-benzoyl-äthylamin (von 30.) in Äther wurden unter Eiskühlung langsam zu einer konz. Lösung von Ammoniak in Äther gegeben. Dabei wurde noch Ammoniak eingeleitet. Nach dem Ausschütteln mit Wasser kristallisierte das Produkt beim Einengen der äther. Lösung. Aus Essigester Ausb. 3.5 g (75%), Schmp. 98°.

IR (KBr): —NH— 3410, 3330; —CONH— 1660, 1565/cm.

C₉H₉Cl₃N₂O (267.6) Ber. C 40.40 H 3.40 N 10.48 Gef. C 40.91 H 3.51 N 9.96

33. Bis-[2.2.2-Trichlor-1-benzamino-äthyl]-amin: 0.21 g 1.2.2.2-Tetrachlor-N-benzoyl-äthylamin und 0.20 g 2.2.2-Trichlor-1-benzamino-äthylamin wurden in absol. THF unter Zusatz von Triäthylamin stehengelassen. Ausb. 0.33 g (85%), Schmp. 206–207°.

IR (KBr): —NH— 3410, 3350; —CONH— 1680, 1527/cm.

C₁₈H₁₅Cl₆N₃O₂ (418.1) Ber. C 41.72 H 2.92 N 8.11 Gef. C 41.72 H 3.00 N 7.96

34. 2.2.2-Trichlor-1-benzyloxycarbonylamino-äthylamin: 0.95 g 1.2.2.2-Tetrachlor-N-benzyloxycarbonyl-äthylamin in 20 ccm Benzol wurden bei 20° mit Ammoniak gesättigt. Das gebildete Ammoniumchlorid wurde mit Wasser ausgeschüttelt. Ausb. 0.78 g, Schmp. 57–58°.

IR (CCl₄): —NH— 3450, 3350; —OCONH— 1735, 1495/cm.

PMR (CDCl₃): —NH₂ breites s 2.14; —CH₂— s 5.15; >CH—NH— AB-q 5.47 (*J* = 10.5 Hz); C₆H₅— s 7.33 ppm.

C₁₀H₁₁Cl₃N₂O₂ (297.6) Ber. C 40.36 H 3.72 N 9.41 Gef. C 40.56 H 3.83 N 9.26

¹⁰⁾ Versuch von Herrn R. S. Loy.

35. 2.2.2-Trichlor-1-benzylamino-1-benzamino-äthan (**14**, $Ac = C_6H_5CO$): 0.3 g 1.2.2.2-Tetrachlor-*N*-benzylamino-äthylamin wurden mit überschüss. Benzylamin versetzt. Nach Zugabe von verd. Salzsäure Kristallisation, Ausb. 0.34 g (91%), Schmp. 163.5°.

IR (KBr): —NH— 3330; —CONH— 1660, 1540/cm.

$C_{16}H_{15}Cl_3N_2O$ (357.7) Ber. C 53.73 H 4.24 N 7.83 Gef. C 53.75 H 4.29 N 7.73

36. 2.2.2-Trichlor-1-benzylamino-1-benzoyloxycarbonylamino-äthan (**14**, $Ac = C_6H_5CH_2OCO$): 0.95 g 1.2.2.2-Tetrachlor-*N*-benzoyloxycarbonyl-äthylamin wurden mit 0.64 g Benzylamin umgesetzt. Ausb. 1.0 g (82%), Schmp. 95°.

IR (KBr)⁸⁾: —NH— 3350, 3320; —OCONH— 1695, 1525/cm.

PMR ($CDCl_3$): —NH—CH₂— breites s 2.04; —CH₂—NH— s 3.87; —O—CH₂—C₆H₅ s 5.07; >CH—NH— ~5.10; —C₆H₅ 7.21, 7.25 ppm.

$C_{17}H_{17}Cl_3N_2O_2$ (387.7) Ber. C 52.66 H 4.42 N 7.23 Gef. C 52.64 H 4.46 N 7.13

37. 2.2.2-Trifluor-2'.2'.2'-trichlor-1.1'-bis-benzamino-däthylamin: Aus 0.32 g 1.2.2.2-Tetrachlor-*N*-benzoyl-äthylamin und 0.3 g 2.2.2-Trifluor-1-benzamino-äthylamin in THF unter Zusatz von Triäthylamin. Ausb. 0.50 g (94%), Schmp. 214°.

IR (KBr): —NH— 3330; —CONH— 1660, 1515/cm.

$C_{18}H_{15}Cl_3F_3N_3O_2$ (468.7) Ber. C 46.12 H 3.23 N 8.97 Gef. C 46.09 H 3.25 N 8.66

38. *N*-[2.2.2-Trichlor-1-benzoyloxycarbonylamino-äthyl]-glycin-äthylester: Aus 0.95 g 1.2.2.2-Tetrachlor-*N*-benzoyloxycarbonyl-äthylamin, 0.42 g Glycin-äthylester-hydrochlorid und 1.5 ccm Triäthylamin in 20 ccm Methylenchlorid. Ausb. 1.06 g (88%), Schmp. 64–65°.

IR (KBr)⁸⁾: —NH— 3400, 3350; —CO₂C₂H₅ 1740; —OCONH— 1715, 1505/cm.

PMR ($CDCl_3$): —CH₃ t 1.22 ($J = 7$ Hz); —NH—CH₂— breites s 2.57; —CH₂—NH— s 3.54; —OCH₂—CH₃ 4.17 q ($J = 7$ Hz); —CH₂C₆H₅ s 5.15; >CH—NH— AB-q 5.37 ($J = 10.5$ Hz); C₆H₅— s 7.36 ppm.

$C_{14}H_{17}Cl_3N_2O_4$ (383.7) Ber. C 43.83 H 4.46 N 7.30 Gef. C 44.01 H 4.38 N 7.06

39. *N*-[2.2.2-Trichlor-1-benzoyloxycarbonylamino-äthyl]-*L*-valin-methylester: 1.6 g 1.2.2.2-Tetrachlor-*N*-benzoyloxycarbonyl-äthylamin, 0.65 g *L*-Valin-methylester-hydrochlorid und 1 ccm Triäthylamin wurden in 20 ccm THF 24 Stdn. stehengelassen. Ausb. 2.0 g (97%), sirupös, ohne Reinigung zur Analyse verwendet.

IR (Film)⁸⁾: —NH— 3340; —CONH— und —CO₂CH₃ 1740–1720 und 1520–1500/cm.

$C_{16}H_{21}Cl_3N_2O_4$ (411.7) Ber. C 46.67 H 5.14 N 6.81 Gef. C 46.77 H 5.26 N 6.25

40. *N*-[2.2.2-Trichlor-1-benzoyloxycarbonylamino-äthyl]-*L*-valin, Dicyclohexylammoniumsalz: 2.06 g der voranstehenden Verbindung wurden mit überschüss. 2*n* NaOH und so viel Methanol, daß gerade klare Lösung erfolgte, 4 Tage stehengelassen. Nach Verteilung zwischen Äther und Wasser wurde die wäbr. Phase angesäuert, mit Essigester extrahiert, der Auszug mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen eingedampft. Die Säure wurde als Dicyclohexylammoniumsalz zur Kristallisation gebracht. Ausb. 1.0 g (34%), aus Essigester/Petroläther Schmp. 161°.

IR (KBr): —NH— 3400; —NH₂[⊕] 2800–2400; —OCONH— 1715, 1555; —CO₂[⊖] 1630/cm.

$C_{15}H_{18}Cl_3N_2O_4 \cdot C_{12}H_{24}N$ (579.0) Ber. C 56.01 H 7.31 N 7.26

Gef. C 55.98 H 7.45 N 7.03

41. 2.2.2-Trichlor-1-benzoyloxycarbonylamino-1-imidazolyl-äthan: 0.634 g 1.2.2.2-Tetrachlor-*N*-benzoyloxycarbonyl-äthylamin, 0.136 g Imidazol und 0.1 ccm Triäthylamin wurden in 10 ccm THF 12 Stdn. gerührt. Ausb. 0.50 g (72%), Schmp. 126–127° (Zers.).

IR (KBr)⁸⁾: —NH— 3400; —OCONH— 1725, 1570/cm.

C₁₃H₁₂Cl₃N₃O₂ (348.6) Ber. C 44.79 H 3.47 N 12.05 Gef. C 44.80 H 3.59 N 11.62

42. 2.2.2-Trichlor-1-äthylmercapto-N-acetyl-äthylamin: 1.12 g 1.2.2.2-Tetrachlor-N-acetyl-äthylamin⁵⁾ wurden mit 0.5 ccm Äthylmercaptan und 0.75 ccm Triäthylamin in 10 ccm Methylenchlorid unter Kühlung umgesetzt. Nach 10 Min. wurde i. Vak. eingedampft und die Verbindung mit Wasser digeriert. Ausb. 1.20 g (95%), Schmp. 128–130°, aus Essigester/Petroläther Schmp. 130–132°.

C₆H₁₀Cl₃NOS (250.6) Ber. C 25.55 H 3.60 N 4.97 Gef. C 25.71 H 3.69 N 4.99

43. 2.2.2-Trichlor-1-äthylmercapto-N-benzoyl-äthylamin: Aus 2 g 1.2.2.2-Tetrachlor-N-benzoyl-äthylamin, 0.5 ccm Äthylmercaptan und 2 ccm Triäthylamin wie voranstehend. Ausb. 2.2 g (100%), aus Essigester/Petroläther Schmp. 135°.

IR (KBr): —NH— 3310; —CONH— 1660, 1538/cm.

C₁₁H₁₂Cl₃NOS (312.7) Ber. C 42.25 H 3.88 N 4.48 Gef. C 42.22 H 3.86 N 4.53

44. 2.2.2-Trichlor-1-[p-nitro-phenylmercapto]-N-benzyloxycarbonyl-äthylamin (15, Ac = C₆H₅CH₂OCO): 0.51 g 1.2.2.2-Tetrachlor-N-benzyloxycarbonyl-äthylamin, 0.5 g p-Nitrothiophenol und 0.6 g Triäthylamin wurden in 20 ccm Methylenchlorid 24 Stdn. bei 20° stengelassen. Aus Benzol/Petroläther 1.25 g (95%), Schmp. 116°.

IR (KBr)⁸⁾: —NH— 3275; —OCONH— 1695, 1515/cm.

C₁₆H₁₃Cl₃N₂O₄S (435.7) Ber. C 44.10 H 3.01 N 6.43 Gef. C 44.12 H 3.10 N 6.38

45. 2.2.2-Trichlor-1-äthoxy-N-benzoyl-äthylamin: 0.3 g 1.2.2.2-Tetrachlor-N-benzoyl-äthylamin wurden in Äthanol mit Triäthylamin versetzt. Ausb. 0.31 g (99%), Schmp. 143–145°.

IR (KBr): —NH— 3330; —CONH— 1655, 1527/cm.

C₁₁H₁₂Cl₃NO₂ (296.6) Ber. C 44.54 H 4.09 N 4.72 Gef. C 44.59 H 3.86 N 4.38

46. 2.2.2-Trichlor-1-äthoxy-N-benzyloxycarbonyl-äthylamin: Aus 0.95 g 1.2.2.2-Tetrachlor-N-benzyloxycarbonyl-äthylamin wie voranstehend. Ausb. 0.78 g (80%), Schmp. 40–41° (Petroläther).

IR (Film): —NH— 3400, 3300; —OCONH— 1720, 1515/cm.

C₁₂H₁₄Cl₃NO₃ (326.6) Ber. C 44.12 H 4.32 N 4.29 Gef. C 43.95 H 4.39 N 3.93

47. 2.2.2.2'.2'.2'-Hexachlor-1.1'-bis-benzyloxycarbonyl-diäthyläther: 0.70 g 1.2.2.2-Tetrachlor-N-benzyloxycarbonyl-äthylamin wurden in 10 ccm THF mit 1 ccm Triäthylamin versetzt. Nach einer Stde. wurde eingedampft, der Rückstand mit Wasser versetzt, angesäuert und mit Essigester ausgeschüttelt. Nach dem Einengen kristallisierte der Rückstand über Nacht. Aus Essigester/Petroläther Ausb. 0.415 g (65%), Schmp. 116–117°.

IR (KBr)⁸⁾: —NH— 3300; —OCONH— 1710, 1515; C—O—C 1060/cm.

C₂₀H₁₈Cl₆N₂O₅ (579.1) Ber. C 41.48 H 3.13 N 4.83 Gef. C 41.59 H 3.44 N 4.87

48. 2.2.2-Trichlor-1-azido-N-benzoyl-äthylamin: 10 g 1.2.2.2-Tetrachlor-N-benzoyl-äthylamin und 4.6 g Natriumazid wurden analog 11. umgesetzt. Ausb. 8.0 g (77%), Schmp. 121–122°.

IR (KBr): —NH— 3255; —N₃ 2115; —CONH— 1655, 1520/cm.

C₉H₇Cl₃N₄O (293.6) Ber. C 36.82 H 2.41 N 19.09 Gef. C 37.38 H 2.49 N 18.75

49. 2.2.2-Trichlor-1-acetoxy-N-benzoyl-äthylamin: Aus 0.3 g 1.2.2.2-Tetrachlor-N-benzoyl-äthylamin analog 22. Ausb. 0.31 g (95%), Schmp. 149°.

IR (KBr)⁸⁾: —NH— 3310; CH₃CO₂— 1776, 1765; —CONH— 1660, 1520/cm.

C₁₁H₁₀Cl₃NO₃ (310.6) Ber. C 42.54 H 3.25 N 4.51 Gef. C 42.28 H 3.10 N 4.38

50. 2.2.2-Trichlor-1-acetoxy-N-benzyloxycarbonyl-äthylamin: Aus 0.643 g 1.2.2.2-Tetrachlor-N-benzyloxycarbonyl-äthylamin wie voranstehend. Ausb. 0.63 g (92%), aus Petroläther Schmp. 93–94°.

IR (KBr)⁸⁾: —NH— 3220, 3120; CH₃CO₂— 1760; —OCONH— 1725/cm, keine Amid-II-Bande.

C₁₂H₁₂Cl₃NO₄ (340.6) Ber. C 42.31 H 3.55 N 4.11 Gef. C 42.51 H 3.56 N 4.02

Die Verbindung ist auch erhältlich durch Acetylieren von 2.2.2-Trichlor-1-hydroxy-N-benzyloxycarbonyl-äthylamin mit Acetanhydrid/Pyridin (1 Stde., siedendes Wasserbad), Ausb. 88%.

51. 2.2.2-Trichlor-1-benzyloxy-N-benzyloxycarbonyl-äthylamin: 0.95 g 1.2.2.2-Tetrachlor-N-benzyloxycarbonyl-äthylamin wurden in 10 ccm THF mit 0.366 g Benzoesäure und 0.6 g Triäthylamin 4 Stdn. bei 20° stehengelassen. Aus viel Petroläther 1.10 g (91%), Schmp. 112°.

IR (KBr)⁸⁾: —NH— 3300; C₆H₅CO₂— 1760, 1738; —OCONH— 1723, 1525/cm.

PMR (CDCl₃): —CH₂— s 5.19; >CHNH— AB-q 6.55 (J = 10 Hz); C₆H₅—CH₂— s 7.33; C₆H₅—CO₂— m 7.5 (3 H), 8.08 ppm (2 H).

C₁₇H₁₄Cl₃NO₄ (402.7) Ber. C 50.70 H 3.50 N 3.48 Gef. C 50.72 H 3.51 N 3.28

52. 2.2.2-Trichlor-1-äthansulfonyl-N-acetyl-äthylamin (13, Ac = CH₃CO): 0.87 g 2.2.2-Trichlor-1-äthylmercapto-N-acetyl-äthylamin wurden in 5 ccm Eisessig und 1.65 ccm Acetanhydrid unter Kühlung mit 1.1 ccm 35-proz. Wasserstoffperoxid versetzt. Anderntags wurde i. Vak. eingedampft und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.9 g (92%), Schmp. 139–141°. Nochmals aus Äthanol Schmp. 147–149°.

C₆H₁₀Cl₃NO₃S (282.6) Ber. C 25.55 H 3.60 N 4.97 Gef. C 25.71 H 3.69 N 4.99

53. 2.2.2-Trichlor-1-[p-nitro-phenylmercapto]-N-acetyl-äthylamin (15, Ac = CH₃CO): 0.282 g 2.2.2-Trichlor-1-äthansulfonyl-N-acetyl-äthylamin, 0.335 g p-Nitro-thiophenol und 0.4 g Triäthylamin wurden in 10 ccm Chloroform über Nacht stehengelassen. Ausb. 0.132 g (35%), Schmp. 129–132°, aus CCl₄ Schmp. 140–141°.

C₁₀H₉Cl₃N₂O₃S (343.6) Ber. C 35.01 H 2.63 N 8.17 Gef. C 34.85 H 2.74 N 7.82

54. 2.2.2-Trichlor-1-äthansulfonyl-N-benzoyl-äthylamin (13, Ac = C₆H₅CO): 10 g 2.2.2-Trichlor-1-äthylmercapto-N-benzoyl-äthylamin wurden in 100 ccm Eisessig und 40 ccm Acetanhydrid mit 96 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxid oxydiert. Nach 5stdg. Rühren bei 0° und 12 Stdn. bei 20° Aufarbeitung wie voranstehend. Ausb. 8.1 g (73%), aus Essigester/Petroläther Schmp. 127–128°.

C₁₁H₁₂Cl₃NO₃S (344.7) Ber. C 38.33 H 3.52 N 4.07 Gef. C 38.52 H 3.49 N 3.96

Die Verbindung reagiert mit NaBH₄ unter Mercaptanentwicklung, mit Benzylamin entsteht 2.2.2-Trichlor-1-benzylamino-1-benzamino-äthan, Schmp. und Misch-Schmp. 163°.

55. N-Benzoyl-chloralimin: 2 g 1.2.2.2-Tetrachlor-N-benzoyl-äthylamin wurden in 25 ccm absol. THF mit 1.06 ccm Triäthylamin wie bei 27. umgesetzt. Sdp._{0.2} 115–120° (Bad), fast farblose Flüssigkeit.

IR (CCl₄)⁸⁾: —CH=N—CO— 1705, 1660/cm.

PMR (CCl₄): C₆H₅— m 7.5, m 7.9; Cl₃C—CH= s 8.06.

C₉H₆Cl₃NO (250.5) Ber. C 43.15 H 2.42 N 5.59 Gef. C 43.21 H 2.42 N 5.40

56. N-Benzyloxycarbonyl-chloralimin: 2 g 1.2.2.2-Tetrachlor-N-benzyloxycarbonyl-äthylamin wurden mit 1 ccm Triäthylamin wie bei 27. umgesetzt. Die Verbindung wurde ohne Reinigung spektroskopisch untersucht. Die Daten finden sich im allgemeinen Teil.