

Wolfgang Steglich, Volkhard Austel und Herbert Tanner

Reaktionen von Aminosäuren mit Trifluoressigsäureanhydrid, II¹⁾

4-Trifluoracetamino-2-trifluormethyl-2.5-dihydro-furanone-(5)

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 21. September 1967)



Die aus α -Aminosäuren mit überschüssigem Trifluoressigsäureanhydrid entstehenden 2-Trifluormethyl-4-trifluoracetylmethylen-oxazolidone-(5) (7)¹⁾ können sich zu 4-Trifluoracetamino-2-trifluormethyl-2.5-dihydro-furanonen-(5) (1, 2, 5 und 8) umlagern. Die Umlagerung verläuft bei Anwesenheit eines 4¹-ständigen Trifluoracetyl- oder Alkoxy-carbonylrestes schon beim Erhitzen, während in anderen Fällen zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit ein Basenzusatz notwendig ist. Der Mechanismus der Umlagerung wird diskutiert.



Die Umsetzung von α -Aminosäuren mit Trifluoressigsäureanhydrid liefert je nach Reaktionsbedingungen und Art der Aminosäure verschiedene Verbindungstypen^{1,2)}. In der vorliegenden Mitteilung sollen Verbindungen beschrieben werden, die sich vom 2.5-Dihydro-furanon-(5) ableiten.

A. 4-Trifluoracetamino-2-trifluormethyl-2.5-dihydro-furanone-(5) durch direkte Umsetzung von Aminosäuren mit Trifluoressigsäureanhydrid

Bei der präparativen Darstellung von 4-Methyl-2-trifluormethyl-pseudooxazon-(5) aus Alanin und Trifluoressigsäureanhydrid^{3,4)} entsteht in geringer Menge ein Nebenprodukt vom Schmp. 98°, das auf Grund einer intensiven Farbreaktion mit verdünnter Natronlauge erkannt werden kann. Nach Analyse und spektroskopischen Daten hat die Verbindung die Struktur 1.

Im PMR-Spektrum (in TFE)⁵⁾ wird das Quartett des F₃C—CH-Protons ($\delta = 5.55$, $J_1 = 5.2$ Hz) durch das benachbarte Vinylproton ($\delta = 7.82$) mit einer Kopplungskonstante $J_2 = 2.2$ Hz zu einem Oktett aufgespalten, während das NH-Proton als verbreitertes Singulett bei $\delta = 9.17$ erscheint. Auch die Lage des UV-Maximums bei 233 nm ($\epsilon = 10000$, in n-Hexan) und der Lactonbande im IR-Spektrum (in KBr) bei 1779/cm ist in Übereinstimmung mit Struktur 1.

¹⁾ I. Mittel.: W. Steglich und V. Austel, Chem. Ber. 100, 547 (1967).

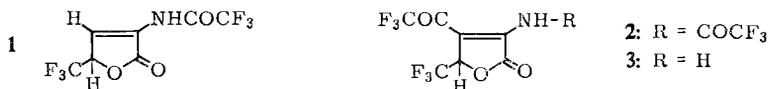
²⁾ W. Steglich und V. Austel, Angew. Chem. 79, 155 (1967), Angew. Chem. internat. Edit. 6, 184 (1967).

³⁾ F. Weygand und U. Glöckler, Chem. Ber. 89, 653 (1956).

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

⁵⁾ Alle PMR-Spektren wurden mit einem Varian-A-60-Gerät aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm gegen Tetramethylsilan ($\delta = 0.00$) angegeben. Die relativen Intensitäten sind in eckigen Klammern beigefügt.

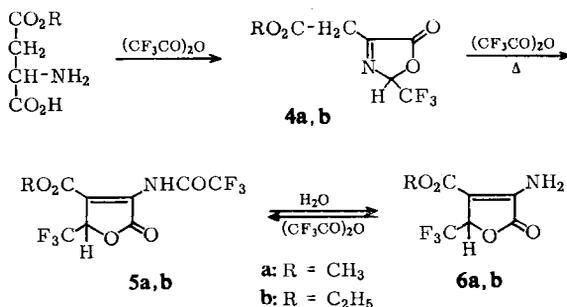
Ein weiteres Dihydrofuranon-Derivat (**2**) (Schmp. 105°) läßt sich aus Alanin erhalten, wenn es in einer Bombe 24 Std. mit überschüssigem Trifluoressigsäureanhydrid auf 160° erhitzt wird.



2 zeigt im PMR-Spektrum (in TFE) ein F₃C—CH-Quartett ($\delta = 5.80, J = 4.6 \text{ Hz}$) und ein verbreitertes NH-Singulett bei $\delta = 9.37$. Das vinyloge Hexafluor-acetamid-System F₃CCO—C=C—NHCOCF₃ ist an einem UV-Maximum bei 254 nm ($\epsilon = 5500$, in n-Hexan) und an IR-Banden (in KBr) bei 3230, 1733, 1661 und 1548/cm zu erkennen, der Lactonring an einer Bande bei 1792/cm. Der *N*-Trifluoracetylrest wird schon beim kurzen Erwärmen mit Wasser abgespalten. Das Hydrolyseprodukt **3** besitzt ein intensives UV-Maximum bei 310 nm ($\epsilon = 9000$, in n-Hexan), in Übereinstimmung mit Verbindungen, die den gleichen Chromophor enthalten¹⁾.

Wesentlich leichter bilden sich Dihydrofuranon-Derivate aus Asparaginsäure- β -alkylestern und Trifluoressigsäureanhydrid. So werden bei der Darstellung der 2-Trifluormethyl-4-alkoxycarbonylmethyl-pseudooxazolone-(5) (**4**)⁴⁾ stets 10–20% 4-Trifluoracetamino-2-trifluormethyl-3-alkoxycarbonyl-2.5-dihydro-furanon-(5) (**5**) isoliert. Es ist auch durch Erhitzen von **4** mit Trifluoressigsäureanhydrid zugänglich.

In ihren chemischen und spektroskopischen Eigenschaften stimmen die Dihydrofuranone **5** völlig mit **2** überein. So werden sie beim Erhitzen mit Wasser zu den Aminosäureestern **6** hydrolysiert, die sich mit Trifluoressigsäureanhydrid in **5** zurückverwandeln lassen. Verbindungen vom Typ **5** sind „aktivierte“ Amide und übertragen den Trifluoracetylrest schon bei Raumtemperatur auf Benzylamin. Durch wäßrige Laugen wird **6** in Fluoralhydrat, Ammoniak und Oxalessigsäure gespalten.



B. 4-Trifluoracetamino-2-trifluormethyl-2.5-dihydro-furanone-(5) durch Umlagerung von 2-Trifluormethyl-4-trifluoracetylmethylen-oxazolidonen-(5)

Die Bildung der 2.5-Dihydro-furanone-(5) kann am einfachsten erklärt werden, wenn man annimmt, daß sich die aus Aminosäuren und Trifluoressigsäureanhydrid entstehenden 2-Trifluormethyl-4-trifluoracetylmethylen-oxazolidone-(5) (**7**)¹⁾ in die isomeren 4-Trifluoracetamino-2-trifluormethyl-2.5-dihydro-furanone-(5) (**8**) umlagern können. Tatsächlich tritt diese Umlagerung unter dem Einfluß von Basen, in einigen Fällen auch schon beim Erwärmen, ein.

Tab. 1. 4-Trifluoracetamino-2-trifluormethyl-2.5-dihydro-furanone-(5) **1**, **2**, **5** und **8**

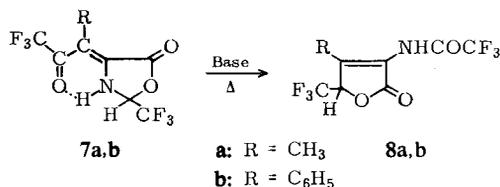
| Verbindung | % Ausb. (Methode*) | Schmp. (Sdp.) | Summenformel (Mol.-Gew.) | Analyse | | | |
|------------|-----------------------|------------------------|--|---------|-------|------|------|
| | | | | C | H | N | |
| 1 | 4 (a) | 98° | C ₇ H ₃ F ₆ NO ₃ (263.1) | Ber. | 31.97 | 1.15 | 5.33 |
| | 65 (b) | | | Gef. | 32.23 | 1.09 | 5.03 |
| 2 | 5 (a) | 105° | C ₉ H ₂ F ₉ NO ₄ (359.1) | Ber. | 30.10 | 0.56 | 3.90 |
| | 50 (b) | | | Gef. | 30.24 | 0.66 | 4.31 |
| 5a | 70 (c) | 96—98° | C ₉ H ₅ F ₆ NO ₅ (321.2) | Ber. | 33.66 | 1.58 | 4.36 |
| | 25 (d) | | | Gef. | 33.46 | 1.77 | 4.17 |
| 5b | 10—20 (a) | 105—106° | C ₁₀ H ₇ F ₆ NO ₅ (335.2) | Ber. | 35.83 | 2.11 | 4.18 |
| | | | | Gef. | 36.01 | 2.25 | 4.22 |
| 8a | 74 (e) | (130—132°/ 11 Torr) | C ₈ H ₅ F ₆ NO ₃ (277.1) | Ber. | 34.67 | 1.82 | 5.06 |
| | | | | Gef. | 34.39 | 1.91 | 4.84 |
| 8b | 73 (e) | 112—114° | C ₁₃ H ₇ F ₆ NO ₃ (339.2) | Ber. | 46.03 | 2.08 | 4.13 |
| | | | | Gef. | 46.07 | 2.02 | 3.93 |

*) Methoden: a Aus Aminosäure und überschüssigem Trifluoressigsäureanhydrid, b aus **7** durch kurzes Erwärmen mit wenig Pyridin, c durch Erhitzen von **7**, d aus 2-Trifluormethyl-pseudooxazolone-(5) mit Trifluoressigsäureanhydrid, e aus **7** durch Erhitzen in Acetonitril.

Tab. 2. UV-, IR- und NMR-Spektren der 4-Trifluoracetamino-2-trifluormethyl-2.5-dihydro-furanone-(5) **1**, **2**, **5** und **8**⁶⁾

| Verbindung | UV (n-Hexan) λ _{max} in nm (ε) | IR ν̄ (cm ⁻¹) | PMR (TFE) δ (ppm) | | |
|------------|--|------------------------------|---|----------------------|-----|
| | | | | | |
| 1 | 233 (10000) | 3280 s (KBr) | 5.55 (dq, J _{H,F} = 5.2 Hz J _{H,H} = 2.2 Hz) | [1] | |
| | | 1779 ss | | | |
| | | 1727 ss | | | |
| | | 1653 s | | 7.82 (d, J = 2.2 Hz) | [1] |
| | | 1555 s | | 9.17 (s, verbr.) | [1] |
| 2 | 254 (5500) | 3230 m (KBr) | 5.80 (q, J = 4.6 Hz) | [1] | |
| | | 1792 ss | | 9.37 (s, verbr.) | [1] |
| | | 1733 ss | | | |
| | | 1661 m | | | |
| | | 1548 s | | | |
| | | | | | |
| 5a | 245 (7000) | 3247 m (KBr) | 5.73 (q, J = 5.0 Hz) | [1] | |
| | | 1808 ss | | 3.99 (s) | [3] |
| | | 1802 ss | | 9.24 (s, verbr.) | [1] |
| | | 1757 s | | | |
| | | 1739 ss | | | |
| | | 1695 s | | | |
| | | 1565 ss | | | |
| 8a | 237 (8000) | 3344 w (CCl ₄) | 5.41 (q, J = 5.5 Hz) | [1] | |
| | | 1786 ss | | 2.29 (s) | [3] |
| | | 1748 ss | | 8.94 (s, verbr.) | [1] |
| | | 1684 m | | | |
| | | 1517 w | | | |
| 8b | 283 (11000) | 3344 w (CCl ₄) | 5.99 (q, J = 5.3 Hz) | [1] | |
| | | 1789 ss | | 7.45 (s) | [5] |
| | | 1754 s | | 9.06 (s, verbr.) | [1] |
| | | 1669 w | | | |
| | | 1515 w | | | |
| | | 3185 m (KBr) | | | |
| | | 1773 s | | | |
| | | 1730 s | | | |
| | | 1664 m | | | |
| | | 1555 m | | | |

⁶⁾ Die IR-Spektren wurden mit einem Gerät Modell 21 von Perkin-Elmer aufgenommen, die UV-Spektren mit einem Beckman DK 2. Für die Angabe der Bandenintensität wurden die üblichen Abkürzungen verwendet.

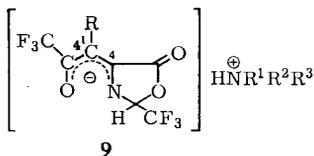


Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt stark von dem Substituenten R ab. Während zur Umlagerung von **7**, R = CO₂R' (aber mit *cis*-Stellung von CF₃CO- und Lactongruppe)¹⁾, bereits 15 Min. Erhitzen auf 150° genügt, ist die Reaktion bei **7**, R = COCF₃, erst nach 4 Stdn. vollständig abgelaufen. Ist R = H, Alkyl oder Aryl, so verläuft die Umlagerung so langsam, daß zur Beschleunigung eine Base zugesetzt werden muß. Bewährt haben sich kurzes Erwärmen mit wenig Pyridin oder längeres Erhitzen in Acetonitril. Diese Methode ist der beste Weg zur Darstellung der 2.5-Dihydro-furanone vom Typ **8**. Ihre Eigenschaften und spektroskopischen Daten sind in den Tab. 1 und 2 zusammengefaßt.

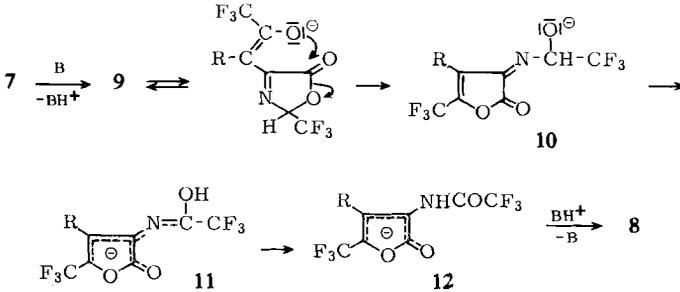
Die Verbindungen **1**, **8a** und **8b** zeigen mit verd. Natronlauge eine intensive Farb-reaktion, wobei nacheinander Rotviolett, Blau, Grün und nach einiger Zeit Gelbbraun auftritt.

C. Zum Mechanismus der Umlagerung

Beim Zusammengeben von 2-Trifluormethyl-4-trifluoracetylmethylen-oxazolidon-(5) (**7**, R = H)¹⁾ mit Ammoniak, primären, sekundären oder tertiären Aminen in Methylchlorid oder CCl₄ fallen gut kristallisierte Salze aus. Sie zeigen alle ein UV-Maximum um 350 nm ($\epsilon = 11000-15000$, in Acetonitril), IR-Banden (in KBr) bei 1800–1785, 1610–1600 und 1570–1550/cm und im PMR-Spektrum (in CDCl₃ oder Acetonitril) ein gegenüber der Ausgangsverbindung um ca. 0.8–1 ppm nach höherem Feld verschobenes Vinylprotonensignal. Das F₃C–CH-Quartett ist nicht verschoben ($\delta = 6.0-6.2$), wohl aber die Kopplungskonstante ($J = 4.0$ Hz) um etwa 0.8 Hz vergrößert. Bei der Salzbildung findet also ein Übergang des acidifizierten NH-Protons auf das Amin statt, wobei Salze des Typs **9** entstehen.



Die Ausbildung eines Anions vom Typ **9** ist auch der erste Schritt der basenkatalysierten Umlagerung der 2-Trifluormethyl-4-trifluoracetylmethylen-oxazolidone-(5) (**7**). Im Anion **9** ist die Energieschwelle für die Drehung der Seitenkette um die C(4)–C(4¹)-Bindung herabgesetzt, so daß ein Angriff des Enolat-Sauerstoffs auf die Lactongruppe möglich wird. Dabei entsteht ein Anion **10**, das sich unter Energiegewinn in das mesomeriestabilisierte Anion **11** umlagert. Die Ausbildung des Trifluoracetaminorestes liefert das durch die 2-Trifluormethylgruppe stabilisierte Dihydrofuranon-(5)-Anion **12**, das wie das 2-Trifluormethyl-oxazolon-(5)-Anion⁷⁾ in 2-Stellung protoniert wird.



Bei den 2-Trifluormethyl-4-[trifluoracetyl-alkoxycarbonyl-methylen]-oxazolidonen-(5) und dem 2-Trifluormethyl-4-[bis-trifluoracetyl-methylen]-oxazolidon-(5) liegt der für den Angriff auf die Lactoncarbonylgruppe notwendige Trifluoracetylrest bereits in der erforderlichen *cis*-Stellung vor¹⁾, so daß in diesen Fällen die Umlagerung auch in Abwesenheit von Basen durch Erwärmen ausgelöst werden kann.

Herrn Prof. Dr. F. Weygand danken wir für die großzügige Förderung der Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Analysen s. auch Tab. 1.

1. 4-Trifluoracetamino-2-trifluormethyl-2,5-dihydro-furanon-(5) (1)

a) 67 g *DL*-Alanin wurden mit 240 ccm Trifluoressigsäureanhydrid (TFEA) 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Trifluoressigsäure (TFE) und TFEA wurden unter Steigerung der Badtemp. auf 140° bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand i. Wasserstrahlvak. fraktioniert. Hauptfraktion: 42–43°, 4-Methyl-2-trifluormethyl-pseudooxazolone-(5)^{3,4)}. Das von 100–105° übergehende gelbliche Öl erstarrte in der Vorlage und wurde aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 8 g (4%), farblose Nadeln vom Schmp. 98°.

b) 1.0 g 2-Trifluormethyl-4-trifluoracetylmethylen-oxazolidon-(5) (**7**, R = H)¹⁾ wurde mit 0.01 ccm Pyridin etwa 30 Sek. auf offener Flamme erhitzt, wobei sich die Mischung unter Aufschäumen tiefbraun färbte. Nach Verreiben mit 5 ccm 3*n* HCl trat Kristallisation ein. Die Verbindung wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und bei 12 Torr sublimiert. Ausb. 0.76 g (76%), Schmp. 91°, aus Toluol 0.65 g (65%), Schmp. 98°.

2. 4-Trifluoracetamino-2-trifluormethyl-3-trifluoracetyl-2,5-dihydro-furanon-(5) (2)

a) 5.0 g *DL*-Alanin in 60 ccm TFEA wurden in einer Bombe 24 Stdn. auf 160° erhitzt. Bei der Fraktionierung lieferte die zwischen 80 und 100° (12 Torr) übergehende Fraktion **2**, das aus CCl_4 umkristallisiert wurde. Ausb. 0.98 g (5%), Schmp. 105°.

b) 0.3 g 2-Trifluormethyl-4-[bis-trifluoracetyl-methylen]-oxazolidon-(5) (**7**, R = CF_3CO)¹⁾ wurden mit 0.02 ccm Pyridin 5 Min. auf 90° erhitzt. Nach Neutralisation mit TFE wurde bei 12 Torr sublimiert. Ausb. 0.2 g, aus CCl_4 0.15 g (50%), Schmp. 105°.

3. 4-Amino-2-trifluormethyl-3-trifluoracetyl-2,5-dihydro-furanon-(5) (**3**): 0.65 g **2** wurden in wenig Äthanol nach Zugabe von etwas Wasser 2 Min. auf 70° erwärmt. Das Produkt fiel mit weiterem Wasser aus und wurde aus CCl_4 umkristallisiert. Ausb. 0.18 g (35%), Schmp. 96.5°.

¹⁾ D. Mayer, Dissertat., Techn. Hochschule München 1965.

IR (KBr): 3340 (s), 3280 (m), 3250 (m), 1790 (s), 1776 (s), 1684 (s), 1618 (m), 1605 (m), 1529/cm (ss).

UV (n-Hexan): λ_{\max} 310 nm ($\epsilon = 9000$).

PMR (Acetonitril): $\delta = 5.92$ (q, $J = 4.5$ Hz) [1], 7.5 (s, breit) [2].

$C_7H_3F_6NO_3$ (263.1) Ber. C 31.97 H 1.15 N 5.33 Gef. C 32.00 H 1.00 N 5.21

4. 4-Trifluoracetamino-2-trifluormethyl-3-methoxycarbonyl-2.5-dihydro-furanon-(5) (**5a**)

a) 0.5 g 2-Trifluormethyl-4-[trifluoracetyl-methoxycarbonyl-methylen]-oxazolidon-(5) (**7**, $R = CH_3O_2C$)¹⁾ wurden 15 Min. in einem Ölbad von 150° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde aus CCl_4 umkristallisiert. Ausb. 0.35 g (70%), Schmp. 96–98°, PMR-spektroskopisch kein Ausgangsmaterial mehr nachzuweisen.

b) 2.0 g 2-Trifluormethyl-4-methoxycarbonylmethyl-pseudooxazol-(5) (**4a**)⁴⁾ wurden mit 3 ccm TFEA 6 Stdn. in einer Bombe auf 90° erhitzt. Fraktionierung bei 13 Torr lieferte ein zwischen 140 und 142° übergehendes Öl, das in der Vorlage erstarrte und aus CCl_4 unter Zusatz von etwas Aktivkohle umkristallisiert wurde. Ausb. 0.71 g (25%), Schmp. 97–98°.

5. 4-Trifluoracetamino-2-trifluormethyl-3-äthoxycarbonyl-2.5-dihydro-furanon-(5) (**5b**): 13 ccm TFEA wurden innerhalb von 10 Min. auf 7.0 g DL-Asparaginsäure- β -äthylester getropft und im Ölbad 30 Min. auf 80° und 10 Min. auf 120° erhitzt. Nach Abdestillieren von TFE und TFEA unter Normaldruck ging das 2-Trifluormethyl-4-äthoxycarbonylmethyl-pseudooxazol-(5) (**4b**)⁴⁾ bei 86°/0.3 Torr über. Ausb. 6.3 g (61%). Bei Steigerung der Badtemp. auf 160° sublimierte **5b**. Ausb. 1.5–3.0 g (10–20%), Schmp. 97–102°, aus Essigester/Petroläther Schmp. 105–106°.

0.17 g **5b** (0.5 mMol) und 0.11 g Benzylamin (1 mMol) in 20 ccm Äther ergaben nach 48 Stdn. bei Raumtemp. 0.07 g (73%) Trifluoressigsäure-benzylamid, Schmp. 75° (Lit.⁸⁾: 73.5 bis 75°).

6. 4-Amino-2-trifluormethyl-3-äthoxycarbonyl-2.5-dihydro-furanon-(5) (**6b**): 0.67 g **5b** wurden in 30 ccm Wasser suspendiert und 3 Stdn. auf dem Wasserbad gerührt. Die Kristalle gingen dabei in ein Öl über, das erneut kristallisierte. Nach dem Abkühlen wurde abfiltriert, Ausb. 0.42 g (88%), Schmp. 166°, feine Schuppen.

IR (KBr): 3460 (s), 3360 (s), 1799 (ss), 1786 (ss), 1698 (ss), 1645 (s), 1595/cm (s).

UV (n-Hexan): λ_{\max} 283 nm ($\epsilon = 12000$).

$C_8H_8F_3NO_4$ (239.1) Ber. C 40.17 H 3.37 N 5.85 Gef. C 40.36 H 3.31 N 5.71

6b lieferte bei 3stdg. Erwärmen mit TFEA **5b** mit 92% Ausb. zurück. Nach Hydrolyse mit *n* NaOH (24 Stdn., Raumtemp.) ließ sich Oxallessigsäure als 2.4-Dinitrophenylhydrazon (Schmp. 213°) nachweisen.

7. 4-Trifluoracetamino-3-methyl-2-trifluormethyl-2.5-dihydro-furanon-(5) (**8a**): 2.7 g 2-Trifluormethyl-4-[1-trifluoracetyl-äthyliden]-oxazolidon-(5) (**7a**)¹⁾ wurden in 10 ccm Acetonitril 50 Stdn. in einer Bombe auf 95° erhitzt. Das Acetonitril wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand destilliert. Ausb. 2.0 g (74%), Sdp.₁₁ 130–132°, farbloses Öl.

8. 4-Trifluoracetamino-2-trifluormethyl-3-phenyl-2.5-dihydro-furanon-(5) (**8b**): 1.5 g 2-Trifluormethyl-4-[α -trifluoracetyl-benzyliden]-oxazolidon-(5) (**7b**)¹⁾ wurden wie oben mit 3 ccm Acetonitril erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels kristallisierte der Rückstand. Aus Toluol/Petroläther 1.1 g (73%), Schmp. 112–114°.

⁸⁾ E. J. Bourne, S. H. Henry, C. E. M. Tatlow und J. C. Tatlow, J. chem. Soc. [London] 1952, 4014.

9. Salze des 2-Trifluormethyl-4-trifluoracetylmethylen-oxazolidons-(5)¹⁾ mit Ammoniak und Aminen (9): Die Salze kristallisieren beim Zusammengeben der Komponenten im Molverhältnis 1:1 in organischen Lösungsmitteln aus. Ihre Eigenschaften und analytischen Daten sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tab. 3. Eigenschaften und analytische Daten der dargestellten Salze 9

| Amin | % Ausb. | Schmp. | Summenformel (Mol.-Gew.) | Analyse | | |
|-----------------------------|------------------|-----------------------|--|--------------------------|--------------|---------------|
| | | | | C | H | N |
| Ammoniak | 88 ^{a)} | 113–116° (Zers.) | C ₇ H ₃ F ₆ NO ₃ ·NH ₃ (280.1) | Ber. 30.01 Gef. 30.07 | 2.16 2.24 | 10.00 9.34 |
| Benzylamin | 86 ^{b)} | 98–99° | C ₇ H ₃ F ₆ NO ₃ ·C ₇ H ₉ N (370.3) | Ber. 45.41 Gef. 45.36 | 3.27 3.27 | 7.57 7.40 |
| Pyrrolidin | 70 ^{b)} | 104–107° (Zers.) | C ₇ H ₃ F ₆ NO ₃ ·C ₄ H ₉ N (334.2) | Ber. 39.53 Gef. 39.54 | 3.62 3.68 | 8.38 8.18 |
| Dicyclohexyl- amin | 77 ^{c)} | 115–115.5° (Zers.) | C ₇ H ₃ F ₆ NO ₃ ·C ₁₂ H ₂₃ N (444.4) | Ber. 51.34 Gef. 51.45 | 5.90 6.07 | 6.31 5.99 |
| Äthylidicyclo- hexylamin | 76 ^{c)} | 98–101° (Zers.) | C ₇ H ₃ F ₆ NO ₃ ·C ₁₄ H ₂₇ N (472.5) | Ber. 53.38 Gef. 53.41 | 6.40 6.66 | 5.93 5.42 |

^{a)} Aus Methylenchlorid.

^{b)} Aus wenig Methylenchlorid.

^{c)} Aus wenig Methylenchlorid/Petroläther.

[419/67]