

Eine einfache Synthese für *N*-Acylimine des Hexafluor- und *symm.* Dichlortetrafluoracetons

Wolfgang Steglich*, Klaus Burger**, Manfred Dürr und Eduard Burgis

Organisch-Chemische Laboratorien der Technischen Universitäten Berlin und München,
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135*
D-8000 München 2, Arcisstraße 21**

Eingegangen am 20. Dezember 1973

Carbonsäureamide und Urethane reagieren mit Hexafluoraceton wie auch mit *symm.* Dichlortetrafluoraceton zu 2-Acyllamino-2-hydroxy-1,1,1,3,3,3-hexafluorpropanen bzw. 2-Acyllamino-2-hydroxy-1,3-dichlor-1,1,3,3-tetrafluorpropanen **3**, die durch Trifluoressigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin oder Chinolin in 2-Acyllimino-1,1,1,3,3,3-hexafluorpropane bzw. 2-Acyllimino-1,3-dichlor-1,1,3,3-tetrafluorpropane **5** übergeführt werden können.

A Simple Synthesis of Acylimines of Hexafluoro- and *symm.* Dichlorotetrafluoroacetone

Carbonylamides and urethanes react with hexafluoroacetone as well as dichlorotetrafluoroacetone to yield 2-acylamino-2-hydroxy-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropanes and 2-acylamino-2-hydroxy-1,3-dichloro-1,1,3,3-tetrafluoropropanes **3**, respectively, which can be transformed by reaction with bis(trifluoroacetic)anhydride in presence of pyridine or quinoline to 2-acylimino-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropanes and 2-acylimino-1,3-dichloro-1,1,3,3-tetrafluoropropanes **5**, respectively.

N-Acylimine **5** des Hexafluoracetons fanden wegen ihrer großen Reaktionsfähigkeit gegenüber Nucleophilen¹⁾ und ihrer ausgeprägten Tendenz, Cycloadditionen einzugehen¹⁻⁷⁾, vielfache synthetische Verwendung. Jedoch ist die Zahl der bekannten Vertreter dieser Körperklasse wegen der Kompliziertheit der bisher beschriebenen Synthesewege^{8,9)} klein. Wir berichten im folgenden über eine einfache allgemeine Synthese.

- 1) N. P. Gambaryan, E. M. Rokhlin, Yu. V. Zeifman, Chen Ching-Yun und I. L. Knunyants, *Angew. Chem.* **78**, 1008 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 947 (1966). Lit.-Zusammenfassung siehe dort.
- 2) W. Steglich und M. Dürr, unveröffentlicht; M. Dürr, Dissertation Techn. Univ. München 1970.
- 3) Yu. V. Zeifman, N. P. Gambaryan, L. A. Simonyan, R. B. Minasyan und I. L. Knunyants, *Zh. Obshch. Khim.* **1967**, 37 (11) 2476 [*C. A.* **69**, 2919 (1968)].
- 4) N. P. Gambaryan und Yu. V. Zeifman, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1969**, (9) 2059 [*C. A.* **72**, 12661 r (1970)].
- 5) K. Burger, J. Fehn und E. Moll, *Chem. Ber.* **104**, 1826 (1971).
- 6) E. O. Fischer, K. Weiß und K. Burger, *Chem. Ber.* **106**, 1581 (1973).
- 7) R. W. Hoffmann, persönliche Mitteilung.
- 8) W. J. Middleton und C. G. Krespan, *J. Org. Chem.* **30**, 1398 (1965).
- 9) Yu. V. Zeifman, N. P. Gambaryan und I. L. Knunyants, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1965**, (11) 2046 [*C. A.* **64**, 6554 f (1966)].

Hexafluoraceton wie auch *symm.* Dichlortetrafluoraceton setzen sich mit Carbon-säureamiden bzw. Urethanen zu den entsprechenden Hydroxyverbindungen **3** um¹⁰⁾. Die Reaktion verläuft in Methylenechlorid bei ca. 30°C schnell und mit ausgezeichneten Ausbeuten.

Die erhaltenen Verbindungen **3** sind kristallin und im Kühlschrank lange haltbar, bei höheren Temperaturen zerfallen sie langsam, oberhalb ihrer Schmelzpunkte schnell, entgegengesetzt ihrer Bildungsweise. In Tab. 1 sind die ¹H-NMR-Daten der Verbindungen **3** zusammengefaßt.

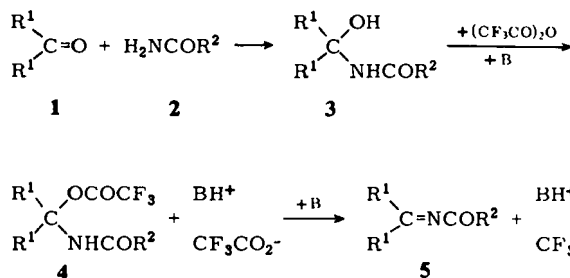
Tab. 1. ¹H-NMR-Daten *) der dargestellten Verbindungen **3**, δ [ppm] bzw. J [Hz]

| 3 | R ¹ | R ² | | NH | OH | Lit. |
|----------|-----------------|---|-------------------|------------|--------------------------|------|
| a | CF ₃ | CH ₃ 2.17 (s) | 3 H | 7.28 (s) | 8.96 (s) ^{a)} | b) |
| b | CF ₃ | (CH ₃) ₂ CH 1.20 (d, 6.8) 2.50 (h, 6.8) | 6 H 1 H | 6.66 breit | 9.10 breit ^{a)} | |
| c | CF ₃ | (CH ₃) ₃ C 1.25 (s) | 9 H | 6.33 breit | 9.33 breit ^{b)} | |
| d | CF ₃ | C ₆ H ₅ CH ₂ 3.65 (s) 7.13–7.53 (m) | 2 H 5 H | 6.40 breit | 8.87 (s) ^{a)} | |
| e | CF ₃ | <i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ 2.33 (s) 3.73 (s) 7.23 (s) | 3 H 2 H 4 H | 9.20 breit | 9.83 (s) ^{c)} | |
| f | CF ₃ | <i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CH ₂ 3.60 (s) 7.00–7.50 (m) | 2 H 4 H | 6.35 breit | 8.73 breit ^{a)} | |
| g | CF ₃ | C ₆ H ₅ CH–CH 6.40 (d, 15.5) 7.10–7.55 (m) 7.62 (d, 15.5) | 1 H 5 H 1 H | 5.95 breit | 9.23 breit ^{b)} | |
| h | CF ₃ | C ₆ H ₅ 7.20–7.87 (m) | 5 H | 6.92 breit | 9.12 (s) ^{a)} | |
| i | CF ₃ | <i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ 2.40 (s) 7.15–7.75 (m) | 3 H 4 H | 6.92 breit | 9.30 (s) ^{a)} | |
| j | CF ₃ | <i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ 2.35 (s) 7.05–7.40 (m) | 3 H 4 H | 6.73 breit | 8.70 (s) ^{a)} | |
| k | CF ₃ | <i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ 3.82 (s) 6.76–7.80 (m) | 3 H 4 H | 6.83 breit | 9.32 (s) ^{a)} | |
| l | CF ₃ | <i>p</i> -ClC ₆ H ₄ 7.25–7.75 (m) | 4 H | 7.15 breit | 8.95 (s) ^{a)} | |
| m | CF ₃ | <i>p</i> -FC ₆ H ₄ 6.97–7.93 (m) | 4 H | 6.83 breit | 8.66 (s) ^{a)} | |
| n | CF ₃ | <i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ 7.90–8.42 (m) | 4 H | 7.55 breit | 9.86 (s) ^{d)} | |
| o | CF ₃ | CH ₃ O 3.81 (s) | 3 H | 5.88 breit | 7.80 breit ^{a)} | |

Tab. 1 (Fortsetzung)

| 3 | R ¹ | R ² | | NH | OH | Lit. |
|---|-------------------|---|-------------------|------------|------------------------|------|
| p | CF ₃ | CH ₃ CH ₂ O 1.32 (t, 7.0) 4.25 (q, 7.0) | 3 H 2 H | 6.00 breit | 7.96 (s) ^b | |
| q | CF ₃ | CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O 0.93 (m) 1.15–1.85 (m) 4.20 (t, 6.2) | 3 H 4 H 2 H | 6.22 breit | 8.00 (s) ^b | |
| r | CF ₃ | (CH ₃) ₃ CO 1.48 (s) | 9 H | 5.53 breit | 8.45 (s) ^a | |
| s | CClF ₂ | (CH ₃) ₃ C 1.23 (s) | 9 H | 6.22 breit | 10.10 (s) ^a | |
| t | CClF ₂ | C ₆ H ₅ CH=CH 6.47 (d, 16.0) 7.20–7.60 (m) 7.80 (d, 16.0) | 1 H 5 H 1 H | 7.08 (s) | 10.30 (s) ^a | |
| u | CClF ₂ | C ₆ H ₅ 7.15–7.80 (m) | 5 H | 6.93 breit | 9.70 (s) ^a | |
| v | CClF ₂ | <i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ 2.43 (s) 7.23–7.82 (m) | 3 H 4 H | 7.00 breit | 10.12 (s) ^a | |
| w | CClF ₂ | <i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ 3.82 (s) 6.85–7.82 (m) | 3 H 4 H | 6.82 breit | 10.13 (s) ^a | |

*¹) Aufgenommen mit dem Varian-Gerät-A60, TMS als innerer Standard, als Lösungsmittel wurden CDCl₃^a, CCl₄^b, [D₆]Aceton^c bzw. [D₆]DMSO^d verwendet.



Verbindungen des Typs 3 lassen sich äußerst schwer dehydratisieren, da der Hydroxylsauerstoff nicht leicht protoniert oder acyliert werden kann¹¹⁾. Eine *O*-Acetylierung mit Acetanhydrid gelang nicht¹⁰⁾. Außerdem ist bei Hexafluoracetonderivaten eine sp³-Hybridisierung am Trifluormethylgruppen tragenden Kohlenstoffatom energetisch günstiger als eine sp²-Hybridisierung¹¹⁾.

Weygand et al.¹²⁾ führten eine *O*-Trifluoracetylierung bei analogen Derivaten des Fluorals mit Trifluoressigsäureanhydrid durch. Diese Reaktion verläuft in Gegen-

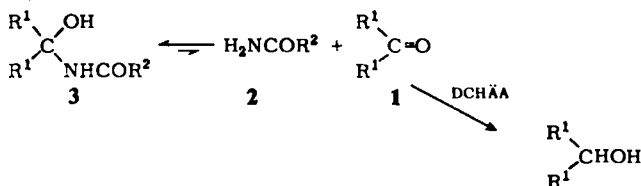
¹⁰⁾ P. E. Newallis und E. J. Rumanowski, J. Org. Chem. **29**, 3114 (1964); Allied Chemical Corp. (Erf. P. E. Newallis und E. J. Rumanowski) US-Pat. 3 356 715 [C. A. **68**, 49 140 p (1968)]; US-Pat. 3 324 178 [C. A. **67**, 63 849 n (1967)].

¹¹⁾ P. Tarrant, E. Arnold und M. Dekker, Fluorine Chemistry Reviews, Vol. I, S. 155 ff., Dekker, New York 1967, Lit.-Zusammenfassung siehe dort.

¹²⁾ F. Weygand, W. Steglich, A. Maierhofer und F. Fraunberger, Chem. Ber. **100**, 3838 (1967).

wart einer tertiären Base bereits bei Raumtemperatur. Die Carbonylaktivität des Trifluoressigsäureanhydrids ist ausreichend groß, um auch Verbindungen des Typs 3 in Gegenwart von Pyridin oder Chinolin bei -20 bis 0°C zu trifluoracetylieren. Die Reaktion ist leicht exotherm. Weiterer Basezusatz führt zur Eliminierung von Trifluoressigsäure aus 4 unter Bildung der Acylimine 5 des Hexafluoracetons bzw. *symm.* Dichlortetrafluoracetons.

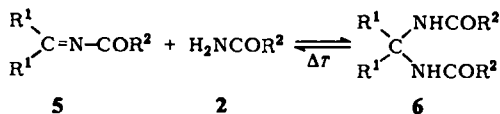
Bei Verwendung aliphatischer tertiärer Basen wie Dicyclohexyläthylamin tritt eine Nebenreaktion in den Vordergrund. Das in Lösung in untergeordneter Menge im Gleichgewicht vorhandene Hexafluoraceton 1 wird von der tertiären aliphatischen Base exotherm reduziert¹³⁾, wodurch das Gleichgewicht zugunsten des Carbonsäureamids bzw. des Urethans verschoben wird.



Für die Verbindungen 5 sind zwei IR-Absorptionen im Doppelbindungsbereich bei $1740-1720$ ($\nu\text{C}=\text{N}$) und $1720-1685$ cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{O}$) ($\text{R}^2 = \text{Alkyl, Aryl}$) bzw. bei $1770-1760$ ($\nu\text{C}=\text{O}$) und $1740-1720$ cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$) ($\text{R}^2 = \text{O-Alkyl}$) charakteristisch. Tab. 2 gibt die $^1\text{H-NMR}$ -Daten wieder.

Wichtig für das Erzielen guter Ausbeuten im Eliminierungsprozeß ist die gründliche Entfernung des bei der Reaktion entstandenen Pyridinium- bzw. Chinoliniumtrifluoracetats. Dazu wird das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Rohprodukt in wasserfreiem Hexan bzw. Pentan bei 0°C aufgenommen und vom Rückstand abgetrennt.

In den meisten Fällen beobachtet man nach Abdestillieren des Acylimins 5, daß im Destillationskolben 2,2-Bis(acylamino)-1,1,1,3,3,3-hexafluorpropane 6 kristallisieren. Sie zerfallen bei Steigerung der Destillationstemperatur auf über 100°C in Acylimine 5 und Amide 2⁹⁾, so daß auch in diesen Fällen gute Ausbeuten an Acyliminen 5 erzielt werden können. Die Bildung des Bis(acylamino)-Derivates 6 wird erklärt, wenn man eine Reaktion des Acylimins mit dem Amid 2 annimmt, das mit noch nicht trifluoracetylierter Hydroxyverbindung 3 im Gleichgewicht steht.



Ein Teil des zur Bildung von 6 erforderlichen Amids könnte auch während der Destillation aus unumgesetzter Hydroxyverbindung 3 entstanden sein. Versuche, die Ausbeuten durch einen Überschuß an Trifluoressigsäureanhydrid und Pyridin zu verbessern, blieben ohne Erfolg.

¹³⁾ N. P. Gambaryan und I. L. Knunyants, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1965**, (4) 722 [C. A. **63**, 2919 h (1965)].

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten*) der dargestellten Verbindungen **5**, δ [ppm] bzw. J [Hz]

| 5 | R^1 | R^2 | chem. Verschiebung | Lit. |
|----------|-----------------|--|---|-------------------|
| a | CF_3 | CH_3 | 2.30 (s) | a) 8) |
| b | CF_3 | $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ | 1.32 (d, 7.0) 2.33–3.05 (h, 7.0) | 6H a) 1H |
| c | CF_3 | $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ | 1.30 (s) | a) |
| d | CF_3 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ | 3.70 (s) 7.00–7.40 (m) | 2H b) 5H |
| e | CF_3 | $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ | 2.35 (s) 3.81 (s) 7.21 (s) | 3H a) 2H 4H |
| f | CF_3 | $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ | 3.85 (s) 7.10–7.55 (m) | 2H a) 4H |
| g | CF_3 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}-\text{CH}$ | 6.57 (d, 16.0) 7.35–7.70 (m) 7.62 (d, 16.0) | 1H b) 5H 1H |
| h | CF_3 | C_6H_5 | 7.30–7.95 (m) | 5H a) 9) |
| i | CF_3 | $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ | 2.38 (s) 7.23–7.83 (m) | 3H a) 4H |
| j | CF_3 | $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ | 2.63 (s) 7.15–7.70 (m) | 3H a) 4H |
| k | CF_3 | $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ | 3.87 (s) 6.85–7.77 (m) | 3H b) 4H |
| l | CF_3 | $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ | 7.37–7.98 (m) | 4H a) |
| m | CF_3 | $p\text{-FC}_6\text{H}_4$ | 7.03–8.02 (m) | 4H b) |
| n | CF_3 | $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ | 7.90–8.53 (m) | 4H a) |
| o | CF_3 | CH_3O | 3.95 (s) | b) |
| p | CF_3 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ | 1.35 (t, 7.0) 4.41 (q, 7.0) | 3H b) 3) 2H |
| q | CF_3 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ | 1.00 (m) 1.20–2.00 (m) 4.35 (t, 6.2) | 3H b) 4H 2H |
| r | CF_3 | $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ | 1.57 (s) | b) |
| s | CClF_2 | $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ | 1.25 (s) | a) |
| t | CClF_2 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}-\text{CH}$ | 6.51 (d, 16.0) 7.31–7.58 (m) 7.58 (d, 16.0) | 1H a) 5H 1H |
| u | CClF_2 | C_6H_5 | 7.20–7.60 (m) 7.60–7.90 (m) | 3H a) 2H |
| v | CClF_2 | $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ | 2.38 (s) 7.20–7.83 (m) | 3H a) 4H |
| w | CClF_2 | $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ | 3.85 (s) 6.88–7.90 (m) | 3H a) 4H |

*) TMS als innerer Standard, Lösungsmittel CDCl_3 ^{a)} bzw. CCl_4 ^{b)}.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit. E. Burgis ist der *Bischöflichen Stiftung Cusanuswerk* für ein Doktorandenstipendium zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Die angegebenen Schmp. sind nicht korrigiert.

2-Acylamino-2-hydroxy-1,1,1,3,3,3-hexafluorpropane 3: In einer mit CO₂-Rückflußkühler und Quecksilberventil versehenen Apparatur wird auf eine Lösung oder Suspension von 25 g eines Carbonsäureamids bzw. Urethans und einer Spatelspitze voll *p*-Toluolsulfonsäure in 200 ml wasserfreiem Methylenchlorid unter intensivem Rühren bei 30°C Hexafluoracetone geleitet. Nach einer kurzen Induktionsperiode erfolgt intensive Absorption, die nach 3–5 h beendet ist. Dies zeigt sich am beginnenden Rücklauf des Hexafluoracetons am Rückflußkühler. Es wird noch eine weitere Stunde gerührt, danach die Reaktionslösung dreimal mit Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels, dabei soll die Temperatur 25°C nicht übersteigen, bleibt das kristalline Produkt zurück, das ohne Reinigung der Eliminierung unterworfen werden kann. Zur Analyse wird aus Tetrachlorkohlenstoff oder Hexan umkristallisiert; beim Lösen soll die Temperatur 35°C nicht übersteigen, um die Retroreaktion zu vermeiden.

2-Acylamino-2-hydroxy-1,3-dichlor-1,1,3,3-tetrafluorpropane 3: Zu einer Lösung bzw. Suspension von 50 mmol eines Amids in 150 ml wasserfreiem Methylenchlorid oder Äther werden unter intensivem Rühren 55 mmol *symm.* Dichlortetrafluoracetone getropft. Nach beendeter Zugabe des Ketons wird weitere 2 h bei Raumtemp. gerührt, danach wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, wobei die Verbindungen **3** kristallin anfallen. Die Umkristallisation erfolgt wie voranstehend.

2-Acylimino-1,1,1,3,3,3-hexafluorpropane bzw. 2-Acylimino-1,3-dichlor-1,1,3,3-tetrafluorpropane 5: Zu einer Lösung von 0.2 mol **3** in ca. 300 ml wasserfreiem Äther werden unter Eiskühlung und intensivem Rühren gleichzeitig im Verlaufe von 1–2 h 0.42 mol Pyridin bzw. Chinolin und 0.2 mol Trifluoressigsäureanhydrid getropft. Das Trifluoracetat der eingesetzten Base fällt sofort kristallin aus. Es wird noch 1 h bei 0°C gerührt und anschließend das Salz abgetrennt. Das nach Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Rohprodukt wird in Hexan bzw. Pentan aufgenommen. Nach etwa 1 h bei 0°C wird vom Nichtgelösten abfiltriert, das Filtrat eingeengt und umkondensiert bzw. destilliert oder umkristallisiert. In der ersten Phase der Destillation soll die Badtemp. 60–80°C nicht übersteigen. Nach Erreichen einer Ausbeute von ca. 30–60% erstarrt der Rückstand im Destillationskolben. Für die zweite Phase verwendet man zweckmäßigerweise ein Metallbad und erhält durch Pyrolyse von **6** bei 100–200°C weitere 10–25% Acylimin, das anschließend redestilliert wird. Die Operationen werden je nach den Siedepunkten der Produkte bei Normaldruck, im Wasserstrahl- oder Hochvakuum durchgeführt.

2,2-Bis(benzoylamino)-1,1,1,3,3,3-hexafluorpropan⁹⁾ (6h): Der nach der ersten Phase der Destillation von **5h** anfallende kristalline Rückstand wird säulenchromatographisch (Al₂O₃ Merck „neutral“, Eluierungsmittel: Chloroform/Essigester 3:1) gereinigt. Schmp. 131 bis 132°C.

IR (KBr): 3300, 1680 und 1545 cm⁻¹. ¹H-NMR ([D₆]-DMSO): 7.30–7.65 (m), 7.70–7.90 (m) und 9.45 ppm (s) im Verhältnis 3:2:1.

C₁₇H₁₂F₆N₂O₂ (390.3) Ber. C 52.35 H 3.10 N 7.18
Gef. C 52.28 H 3.15 N 7.03
Mol.-Masse 390 (massenspektroskop.)

Tab. 3. Ausbeuten, Schmelzpunkte, IR-^{a)} und elementaranalytische Daten der Verbindungen 3

| 3 | 2-Hydroxy- 1,1,1,3,3,3-hexafluorpropan | % Ausb. | Schmp. °C | IR ^{a)} [cm ⁻¹] | Summenformel (Mol.-Masse) | C | H | N | Lit. |
|---|---|------------|----------------|---|--|--------------------------|--------------|--------------|------|
| a | 2-Acetylamino- | 81 | 90—92 Zers. | 1645 1565 | C ₃ H ₅ F ₆ NO ₂ (225.1) | Ber. 26.67 Gef. 26.81 | 2.28 2.19 | 6.22 6.34 | 8) |
| b | 2-Isobutyrylamino- | 89 | 66 Zers. | 1655 1550 | C ₇ H ₆ F ₆ NO ₂ (253.2) | Ber. 33.21 Gef. 33.49 | 3.58 3.76 | 5.53 5.44 | |
| c | 2-Pivaloylamino- | 83 | 35 | 1640 1520 | C ₈ H ₁₁ F ₆ NO ₂ (267.2) | Ber. 35.93 Gef. 35.85 | 4.14 4.09 | 5.24 4.95 | |
| d | Phenylacetylamino- | 91 | 88—90 Zers. | 1645 1555 | C ₁₁ H ₉ F ₆ NO ₂ (301.2) | Ber. 43.86 Gef. 43.55 | 3.00 2.96 | 4.65 4.83 | |
| e | 2- <i>p</i> -Tolylacetylamino- | 94 | 92—94 Zers. | 1655 1555 | C ₁₂ H ₁₁ F ₆ NO ₂ (315.2) | Ber. 45.72 Gef. 45.80 | 3.51 3.52 | 4.44 4.61 | |
| f | 2- <i>p</i> -Chlorphenylacetylamino- | 89 | 94—95 Zers. | 1650 1550 | C ₁₁ H ₈ ClF ₆ NO ₂ (335.6) | Ber. 39.36 Gef. 39.16 | 2.40 2.49 | 4.17 4.24 | |
| g | 2-Cinnamoylamino- | 95 | 73—74 Zers. | 1655 1620 1545 | C ₁₂ H ₉ F ₆ NO ₂ (313.2) | Ber. 46.02 Gef. 45.75 | 2.89 2.73 | 4.47 4.58 | |
| h | 2-Benzoylamino- | 96 | 72 Zers. | 1640 1555 | C ₁₀ H ₇ F ₆ NO ₂ (287.2) | Ber. 41.82 Gef. 41.67 | 2.45 2.39 | 4.87 4.66 | |
| i | 2- <i>p</i> -Toluoylamino- | 88 | 76 Zers. | 1635 1555 | C ₁₁ H ₆ F ₆ NO ₂ (301.2) | Ber. 43.86 Gef. 43.72 | 3.00 2.97 | 4.65 4.56 | |
| j | 2- <i>o</i> -Toluoylamino- | 88 | 81 Zers. | 1640 1545 | C ₁₁ H ₆ F ₆ NO ₂ (301.2) | Ber. 43.86 Gef. 43.59 | 3.00 3.34 | 4.65 4.35 | |
| k | 2-Anisoylamino- | 96 | 58 | 1635 1560 | C ₁₁ H ₆ F ₆ NO ₃ (317.2) | Ber. 41.65 Gef. 42.17 | 2.86 2.99 | 4.41 4.29 | |
| l | 2- <i>p</i> -Chlorbenzoylamino- | 95 | 75 Zers. | 1645 1555 | C ₁₀ H ₆ ClF ₆ NO ₂ (322.6) | Ber. 37.23 Gef. 37.49 | 1.87 1.91 | 4.34 4.23 | |
| m | 2- <i>p</i> -Fluorbenzoylamino- | 92 | 82—83 Zers. | 1645 1565 | C ₁₀ H ₆ F ₇ NO ₂ (305.2) | Ber. 39.35 Gef. 38.71 | 1.98 1.87 | 4.58 4.45 | |

Tab. 3 (Fortsetzung)

| 3 | -2-hydroxy- 1,1,1,3,3,3-hexafluorpropan | % Ausb. | Schmp. °C | IR *) [cm ⁻¹] | Summenformel (Mol.-Masse) | Analyse | | | Lit. |
|---|--|------------|----------------|------------------------------|--|--------------------------|--------------|--------------|------|
| | | | | | | C | H | N | |
| n | 2- <i>p</i> -Nitrobenzoylamino- | 77 | 84 Zers. | 1665 1550 | C ₁₀ H ₆ F ₆ N ₂ O ₄ (332.1) | Ber. 36.16 Gef. 36.19 | 1.82 1.94 | 8.43 8.46 | |
| o | 2-Methoxycarbonylamino- | 90 | 63–64 | 1710 1540 | C ₃ H ₅ F ₆ NO ₃ (241.1) | Ber. 24.90 Gef. 24.72 | 2.09 2.23 | 5.80 6.07 | |
| p | 2-Äthoxycarbonylamino- | 89 | 33–34 | 1710 1520 | C ₆ H ₇ F ₆ NO ₃ (255.1) | Ber. 28.25 Gef. 28.07 | 2.76 2.67 | 5.49 5.64 | |
| q | 2- <i>n</i> -Butoxycarbonylamino- | 99 | Öl**) | 1690 1540 | als Film aufgenommen | | | | |
| r | 2- <i>tert</i> -Butoxycarbonylamino- | 93 | 36 | 1695 1530 | C ₈ H ₁₁ F ₆ NO ₃ (283.2) | Ber. 33.92 Gef. 33.85 | 3.91 3.77 | 4.94 5.00 | |
| 3 | -2-hydroxy-1,1,3,3-tetrafluorpropan | % Ausb. | Schmp. °C | IR *) [cm ⁻¹] | Summenformel (Mol.-Masse) | Analyse | | | |
| s | 2-Pivaloylamino- | 93 | 69–70**) | 1635 1555 | | | | | |
| t | 2-Cinnamoylamino- | 96 | 89–90 Zers. | 1650 1610 1560 | C ₁₂ H ₉ Cl ₂ F ₄ NO ₂ (346.1) | Ber. 41.64 Gef. 41.42 | 2.62 2.60 | 4.04 4.04 | |
| u | 2-Benzoylamino- | 88 | 82 Zers. | 1635 1560 | C ₁₀ H ₇ Cl ₂ F ₄ NO ₂ (320.1) | Ber. 37.53 Gef. 37.58 | 2.20 2.30 | 4.37 4.17 | |
| v | 2- <i>p</i> -Toluoylamino- | 95 | 92 Zers. | 1630 1555 | C ₁₁ H ₉ Cl ₂ F ₄ NO ₂ (334.2) | Ber. 39.53 Gef. 39.62 | 2.71 2.77 | 4.17 4.00 | |
| w | 2-Anisoylamino- | 91 | 95 Zers. | 1630 1555 | C ₁₁ H ₉ Cl ₂ F ₄ NO ₃ (350.1) | Ber. 37.73 Gef. 38.08 | 2.59 2.68 | 4.02 3.99 | |

*) IR-Spektren in KBr mit dem Perkin-Elmer-Gerät Infracord aufgenommen.

**) Nicht gereinigt, sofort der Eliminierung unterworfen.

Tab. 4. Ausbeuten, Schmelz- und Siedepunkte, IR-^{a)} und elementaranalytische Daten der Verbindungen 5

| S | -1,1,1,3,3,3-hexafluorpropan | % Ausb. | Schmp. bzw. Sdp. °C/Torr | IR ^{a)} [cm ⁻¹] | Summenformel (Mol.-Masse) | C | H | N |
|---|--------------------------------------|---------|--------------------------|--------------------------------------|--|--------------------------|--------------|--------------|
| a | 2-Acetylimino- ^{b)} | 61 | 85 | 1745 1720a) | C ₅ H ₃ F ₆ NO (207.1) | Ber. 28.99 Gef. 28.74 | 1.46 1.64 | 6.76 6.63 |
| b | 2-Isobutyrylimino- | 67 | 108 | 1740 1715a) | C ₇ H ₇ F ₆ NO (235.1) | Ber. 35.75 Gef. 35.37 | 3.00 3.22 | 5.96 6.06 |
| c | 2-Pivaloylimino- | 47 | 109 | 1745a) 1720 | | | | ••) |
| d | 2-Phenylacetylimino- | 63 | 58/0.3 29—31 | 1745 1725b) | C ₁₁ H ₇ F ₆ NO (283.2) | Ber. 46.85 Gef. 46.33 | 2.49 2.59 | 4.95 5.11 |
| e | 2- <i>p</i> -Tolylacetylimino- | 73 | 57—60 | 1740 1715b) | C ₁₂ H ₉ F ₆ NO (297.2) | Ber. 48.50 Gef. 48.64 | 3.05 3.05 | 4.71 4.70 |
| f | 2- <i>p</i> -Chlorphenylacetylimino- | 62 | 88—90 | 1745 1720b) | C ₁₁ H ₆ ClF ₆ NO (317.6) | Ber. 41.60 Gef. 41.34 | 1.89 1.86 | 4.41 4.36 |
| g | 2-Cinnamoylimino- | 22 | 63/0.2 40 | 1725 1685 1620b) | C ₁₂ H ₇ F ₆ NO (295.2) | Ber. 48.82 Gef. 48.79 | 2.39 2.50 | 4.74 5.09 |
| h | 2-Benzoylimino- ⁹⁾ | 70 | 68/12 | 1735 1705a) | C ₁₀ H ₅ F ₆ NO (269.2) | Ber. 44.61 Gef. 44.72 | 1.87 1.96 | 5.20 5.13 |
| i | 2- <i>p</i> -Toluoylimino- | 53 | 78/12 29—31 | 1735 1700a) | C ₁₁ H ₇ F ₆ NO (283.2) | Ber. 46.65 Gef. 46.58 | 2.49 2.51 | 4.94 5.30 |
| j | 2- <i>o</i> -Toluoylimino- | 50 | 78/12 | 1730 1700a) | C ₁₁ H ₇ F ₆ NO (283.2) | Ber. 46.65 Gef. 46.26 | 2.49 2.51 | 4.94 4.98 |
| k | 2-Anisoylimino- | 66 | 109/12 56/0.2 | 1730 1690a) | C ₁₁ H ₇ F ₆ NO ₂ (299.2) | Ber. 44.15 Gef. 44.07 | 2.36 2.40 | 4.68 4.63 |
| l | 2- <i>p</i> -Chlorbenzoylimino- | 70 | 91/12 32/0.1 | 1735 1705a) | C ₁₀ H ₄ ClF ₆ NO (304.6) | Ber. 39.43 Gef. 39.63 | 1.32 1.33 | 4.60 4.30 |
| m | 2- <i>p</i> -Fluorbenzoylimino- | 43 | 26/0.1 73/12 | 1730 1695a) | C ₁₀ H ₄ F ₇ NO (287.2) | Ber. 41.82 Gef. 41.53 | 1.40 1.54 | 4.87 4.80 |

Tab. 4 (Fortsetzung)

| S | -1,1,1,3,3,3-hexafluorpropan | % Ausb. | Schmp. bzw. Sdp. °C/Torr | IR *) [cm ⁻¹] | Summenformel (Mol.-Masse) | Analyse C H N |
|---|---------------------------------------|---------|---------------------------|------------------------------------|--|--|
| n | 2- <i>p</i> -Nitrobenzoylimino- | 81 | 77 | 1720 1685 ^{b)} | C ₁₀ H ₄ F ₆ N ₂ O ₃ (314.1) | Ber. 38.24 1.28 8.92 Gef. 38.17 1.58 9.13 |
| o | 2-Methoxycarbonylimino- | 65 | 89...90 | 1770 1735 ^{a)} | C ₅ H ₃ F ₆ NO ₂ (223.1) | Ber. 26.91 1.35 6.27 Gef. 26.95 1.40 6.24 |
| p | 2-Äthoxycarbonylimino- | 48 | 107 57 - 59/120 | 1765 1735 ^{a)} | C ₆ H ₅ F ₆ NO ₂ (237.1) | Ber. 30.39 2.12 5.90 Gef. 30.51 2.22 5.72 |
| q | 2- <i>m</i> -Butoxycarbonylimino- | 56 | 70/50 | 1765 1735 ^{a)} | C ₈ H ₉ F ₆ NO ₂ (265.1) | Ber. 36.25 3.42 5.28 Gef. 36.40 3.47 5.27 |
| r | 2- <i>tert</i> -Butoxycarbonylimino- | 64 | 64/63 | 1760 1730 ^{a)} | C ₈ H ₉ F ₆ NO ₂ (265.1) | Ber. 36.25 3.42 5.28 Gef. 36.52 3.39 5.57 |
| S | -1,3-dichlor-1,1,3,3-tetrafluorpropan | % Ausb. | Schmp. bzw. Sdp. °C/Torr | IR *) [cm ⁻¹] | Summenformel (Mol.-Masse) | Analyse C H N |
| s | 2-Pivaloylimino- | 72 | 28/0.15 | 1740 1710 ^{a)} | C ₈ H ₉ Cl ₂ F ₄ NO (282.1) | Ber. 34.06 3.21 4.96 Gef. 34.04 3.40 4.72 |
| t | 2-Cinnamoylimino- | 22 | 68/10 ⁻² 25 | 1725 1690 1630 ^{a)} | C ₁₂ H ₇ Cl ₂ F ₄ NO (328.1) | Ber. 43.92 2.15 4.27 Gef. 44.35 2.17 4.28 |
| u | 2-Benzoylimino- | 80 | 40/10 ⁻² | 1725 1695 ^{a)} | C ₁₀ H ₅ Cl ₂ F ₄ NO (302.1) | Ber. 39.75 1.66 4.63 Gef. 39.77 1.82 4.58 |
| v | 2- <i>p</i> -Toluoylimino- | 40 | 51/10 ⁻² | 1730 1695 ^{a)} | C ₁₁ H ₇ Cl ₂ F ₄ NO (316.2) | Ber. 41.78 2.23 4.43 Gef. 41.96 2.23 4.55 |
| w | 2-Anisoylimino- | 60 | 72/10 ⁻² | 1725 1690 ^{a)} | C ₁₁ H ₇ Cl ₂ F ₄ NO ₂ (332.2) | Ber. 39.77 2.12 4.21 Gef. 39.85 2.06 4.21 |

*) IR-Spektren als Film^{a)} bzw. in KBr^{b)} aufgenommen.
 **) Als 4,5-Dihydro-1,3,5-oxazaphosph(V)ol¹⁵ charakterisiert.

2,2-Bis(p-chlorbenzoylamino)-1,1,1,3,3,3-hexafluorpropan (6l): Das nach der Destillation von **5l** zurückbleibende Produkt wird wie oben beschrieben säulenchromatographisch gereinigt. Schmp. 148–149°C (aus Tetrachlorkohlenstoff).

IR (KBr): 3300, 1680 und 1550 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO): 7.35–7.90 (m) und 9.47 ppm (s) im Verhältnis 4:1.

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$ (459.2) Ber. C 44.47 H 2.19 N 6.10

Gef. C 44.37 H 2.24 N 5.78

Mol.-Masse 458 (massenspektroskop.)

2,2-Bis(cinnamoylamino)-1,3-dichlor-1,1,3,3-tetrafluorpropan (6t): Der nach der Destillation von **5t** verbleibende Rückstand wird aus Chloroform/Hexan umkristallisiert. Schmp. 172°C.

IR (KBr): 3300, 1685 und 1545 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO): 7.0 (d, 16.0), 7.20–7.75 (m), 7.53 (d, 16.0) und 9.52 ppm (s) im Verhältnis 1:5:1:1.

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_2$ (475.3) Ber. C 53.10 H 3.39 N 5.91

Gef. C 52.78 H 3.35 N 5.51

Mol.-Masse 474 (massenspektroskop.)

[500/73]