

Horst Böhme und Manfred Hilp

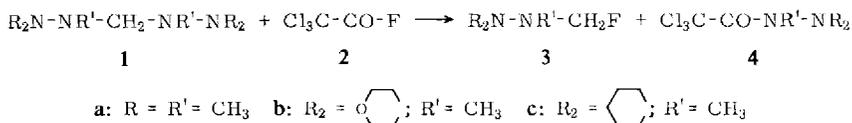
Über  $\alpha$ -halogenierte Amine, XXVIII<sup>1)</sup>

## Notiz über Fluormethyl-trialkyl-hydrazine

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 18. August 1970)

Durch Spaltung von Aminalen mit Carbonsäurefluoriden wurden Fluormethyl-dialkylamine gewonnen<sup>2)</sup>, die durch eine kovalente Kohlenstoff-Halogen-Bindung charakterisiert sind. In ähnlicher Weise entstehen bei der Einwirkung von Trichloracetylfluorid (**2**) auf Bis-trialkylhydrazino-methane (**1**)<sup>3)</sup> in Lösungsmitteln wie Nitrobenzol, Acetonitril oder Methylenchlorid Fluormethyl-trialkyl-hydrazine (**3**).



Im Gegensatz zu den salzartigen analogen Chlormethylverbindungen<sup>3)</sup> sind Fluormethyl-trialkyl-hydrazine niedrigsiedende, mit Äther, Tetrachlormethan oder Schwefelkohlenstoff mischbare Flüssigkeiten. Die IR-Spektren weisen die der C—F-Valenzschwingung zuzuordnende breite Bande um 835/cm auf, nicht hingegen die für Carbimoniumhalogenide charakteristische Absorption der C=N-Bindung um 1670/cm. In den NMR-Spektren (Lösungsmittel Tetrachlormethan) sind die FCH<sub>2</sub>-Protonen bei 35° durch ein Singulett um  $\tau$  4.9 ausgewiesen, das mit fallender Temperatur in ein Dublett ( $J = 61$  Hz) übergeht, wie dieses wegen der Spinquantenzahl des Fluors von  $1/2$  zu erwarten ist. Das Gleiche beobachtet man bei steigender Verdünnung der Lösung. Das Morpholin-Derivat **3b** weist beispielsweise als Substanz bei  $+10^\circ$  ein Singulett ( $\tau$  4.9, Halbwertsbreite 2.8 Hz) auf. Verdünnt man mit Tetrachlormethan, so beobachtet man eine Verbreiterung dieses Signals, das von einer etwa 1 m Lösung ab in ein Dublett übergeht; in 0.2 m Konzentration beträgt der Abstand der beiden Maxima 55 Hz. Dieser Übergang des FCH<sub>2</sub>-Signals vom Dublett zum Singulett spricht für den bereits diskutierten<sup>2)</sup> schnellen Austausch der Fluoratome unter den Molekeln bei steigender Temperatur bzw. zunehmender Konzentration der Lösung.

Fluormethyl-trialkyl-hydrazine sind bei der Aufbewahrung unter Luftausschluß ähnlich beständig wie Fluormethyl-dialkylamine; an der Luft zerfallen sie schnell unter Hydrolyse und Abgabe von Formaldehyd.

<sup>1)</sup> XXVII. Mittel.: H. Böhme und W. Höver, Chem. Ber. 103, 3918 (1970).

<sup>2)</sup> H. Böhme und M. Hilp, Chem. Ber. 103, 104 (1970).

<sup>3)</sup> G. Zinner, W. Kliegel, W. Ritter und H. Böhlke, Chem. Ber. 99, 1678 (1966).

## Beschreibung der Versuche

Die Umsetzungen wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Zur Analyse der Fluormethylverbindungen wurde wie früher beschrieben<sup>2)</sup> verfahren.

*1.1.2-Trimethyl-2-fluormethyl-hydrazin (3a)*: Zu 8.0 g *Bis-[1.2.2-trimethyl-hydrazino]-methan (1a)*<sup>3)</sup> in 50 ccm Nitrobenzol tropfte man 8.3 g *Trichloracetylfluorid (2)*<sup>2)</sup> und beließ 30 Min. bei Raumtemp. Anschließend trieb man **3a** aus dem Reaktionsgemisch bei  $10^{-2}$  Torr/70° Badtemp. über einen Rückflußkühler (10·12") in eine Falle von -60°. Farblose, an der Luft infolge Hydrolyse nach Formaldehyd riechende Flüssigkeit, Sdp.<sub>126</sub> 48°, Ausb. 4.6 g (87%).

$C_4H_{11}FN_2$  (106.1) Ber. F 17.90  $CH_2O$  28.30 Gef. F 16.69  $CH_2O$  28.37

Nach Abdestillieren des Nitrobenzols i. Feinvak. hinterblieb *Trichloressigsäure-trimethylhydrazid (4a)*. Farblose Kristalle von pfefferminzähnlichem Geruch, Schmp. 77° (aus Ligroin<sup>4)</sup>), die bei  $10^{-2}$  Torr/80–90° Badtemp. destillieren. Ausb. 6.0 g (54%).

$C_5H_9Cl_3N_2O$  (219.5) Ber. C 27.36 H 4.13 Cl 48.46 N 12.76  
Gef. C 27.58 H 4.35 Cl 47.57 N 12.63

*N-[Methyl-fluormethyl-amino]-morpholin (3b)*: Zu 12.2 g **1b**<sup>3)</sup> gab man 9.9 g **2**<sup>2)</sup> in 25 ccm Acetonitril und beließ 45 Min. bei Raumtemp., befreite sodann bei 34 Torr über einen Rückflußkühler (5–7") von Lösungsmittel und überschüssigem **2** und trieb schließlich **3b** bei  $10^{-2}$  Torr/120° Badtemp. in eine Falle von -40°. Sdp.<sub>2</sub> 29°, Ausb. 4.5 g (61%).

$C_6H_{13}FN_2O$  (148.2) Ber. F 12.82  $CH_2O$  20.27 Gef. F 13.19  $CH_2O$  20.53

Aus dem Rückstand wurden 9.4 g (72%) *N-[Methyl-trichloracetyl-amino]-morpholin (4b)* als farblose Nadeln vom Schmp. 103° (aus Ligroin<sup>4)</sup>) erhalten.

$C_7H_{11}Cl_3N_2O_2$  (261.5) Ber. C 32.14 H 4.24 Cl 40.67 N 10.71  
Gef. C 31.95 H 4.16 Cl 40.42 N 10.88

*N-[Methyl-fluormethyl-amino]-piperidin (3c)*: Darstellung analog **3b** aus 12.0 g **1c**<sup>3)</sup> und 8.3 g **2**<sup>2)</sup> in 50 ccm Methylenchlorid. Farblose Flüssigkeit, Sdp.<sub>8</sub> 45°, Sdp.<sub>5</sub> 39°, Ausb. 4.4 g (60%).

$C_7H_{15}FN_2$  (146.2) Ber. F 12.99  $CH_2O$  20.54 Gef. F 12.98  $CH_2O$  21.15

Daneben wurden 7.8 g (60%) *N-[Methyl-trichloracetyl-amino]-piperidin (4c)* isoliert. Farblose Kristalle, Schmp. 93° (aus Ligroin<sup>4)</sup>).

$C_8H_{13}Cl_3N_2O$  (259.6) Ber. C 37.01 H 5.05 Cl 40.98 N 10.79  
Gef. C 37.02 H 4.96 Cl 39.78 N 10.97

<sup>4)</sup> Unter Zusatz von Aluminiumoxid sauer, Woelm, Aktivitätsstufe I.