

CHEMIE ORGANISCHER FLUORVERBINDUNGEN IX.*

RADIKALISCHE ADDITION
VON DIMETHYLISOPROPYLAMIN
AN TRIFLUORCHLORÄTHYLEN

F. LIŠKA

*Institut für organische Chemie,
Technische Hochschule für Chemie, Prag 6*

Eingegangen am 11. Mai 1970

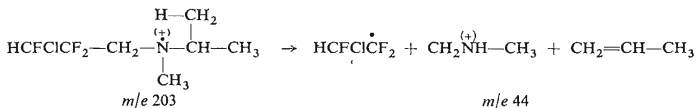
Die mit UV-Licht oder ^{60}Co - γ -Strahlen initiierte Addition von Dimethylisopropylamin (*I*) an Trifluorchloräthylen ergab die 1 : 1-Addukte 4,5-Dimethyl-1,2,2-trifluor-1-chlor-4-azahexan (*II*) und 3,3,4-Trimethyl-1,2,2-trifluor-1-chlor-4-azapentan (*III*) und das 1 : 2-Addukt 3,3,4-Trimethyl-1,2,2,6,6,7-hexafluor-1,7-dichlor-4-azaheptan (*IV*). Die PMR-Spektren werden angeführt und der Reaktionsmechanismus erörtert.

In Zusammenhang mit der radikalischen Addition der Alkohole¹⁻³ begannen wir die radikalisch initiierte Addition tertiärer Amine an Trifluorchloräthylen zu untersuchen. Die durch organische Initiatoren und Ultraviolettstrahlung initiierte Addition primärer, sekundärer und tertiärer Amine an nichtfluorierte Olefine wurde zuerst von Urry und Mitarbeitern beschrieben^{4,5}, und seitdem wurde diese Reaktion von einer Reihe Autoren untersucht⁶⁻⁹. An fluorierte Olefine wurde bisher die radikalische Addition von N-Chlordiäthylamin¹⁰, N-Bromperfluordimethylamin¹¹ und N,N-Dialkylamiden aliphatischer Säuren^{12,13} bewerkstelligt. Primäre und sekundäre Amine reagieren mit fluorierten Olefine spontan. Die Reaktion der primären Amine führt bis zu Fluoressigsäure-amidinen, und sekundäre Amine ergeben tertiäre Amine¹⁴. Aus diesem Grund wählten wir für die radikalische Addition an Trifluorchloräthylen Trialkylamine¹⁵.

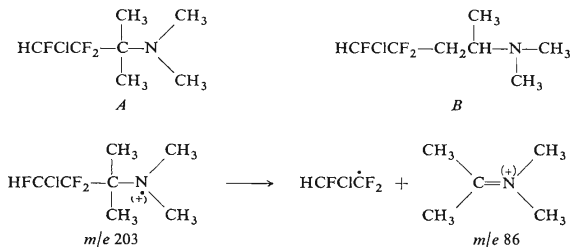
In der vorliegenden Mitteilung beschreiben wir die durch Ultraviolett- und ^{60}Co - γ -Strahlung initiierte Addition von Dimethylisopropylamin (*I*) an Trifluorchloräthylen. Bei der Reaktion erfolgt Trifluorchloräthylierung in α -Stellung (1 : 1-Addukte) und α,α' -Stellung (1 : 2-Addukte) der Alkylgruppen, und in beiden Fällen isolierten wir als Hauptprodukte die Additionsverbindungen 4,5-Dimethyl-1,2,2-trifluor-1-chlor-4-azahexan (*II*, 1 : 1-Addukt) und 3,3,4-Trimethyl-1,2,2,6,6,7-hexafluor-1,7-dichlor-4-azaheptan (*IV*, 1 : 2-Addukt). Beide Produkte wurden anhand der Elementaranalyse und des PMR-Spektrums identifiziert. Der Gaschromatographie nach

* VIII. Mitteilung: diese Zeitschrift 35, 1208 (1970).

enthält das 1 : 1-Addukt *II* etwa 8–10% einer Substanz mit längerer Retentionszeit, deren Isolierung in reinem Zustand nicht gelang. Auf Grund der Massenspektren des Amins *II* und dieser Substanz identifizierten wir sie als 3,3,4-Trimethyl-1,2,2-trifluor-1-chlor-4-azapentan (*III*, 1 : 1-Addukt). Bei den Substanzen *II* und *III* wird das Molekulargewicht durch die beiden Ionenarten mit m/e 203 (M^+) und 205 repräsentiert, die im Verhältnis von ca. 3 : 1 auftreten, entsprechend der Anwesenheit von einem Chloratom im Molekül¹⁶. Im Massenspektrum der Substanz *II* erscheint das Haupt-Ion bei m/e 188 (M^+-15) und wird von intensiven Ionen bei m/e 44, 86, 42, 43, 56 usw. begleitet. Das Massenspektrum dieser Substanz stimmt mit der auf Grund der Interpretation des PMR-Spektrums vorgeschlagenen Struktur gut überein. Der ungeradzahlige m/e -Wert, der dem Molekül-Ion zukommt, und die geradzahligen m/e -Werte seiner Bruchstücke indizieren die Anwesenheit eines Stickstoffatoms im Molekül. Die Ionen von m/e 188 (M^+-15) und m/e 86 (M^+-177) resultieren durch Spaltung der α -C—C-Bindung zum Stickstoffatom¹⁷, was für den Sitz der Methylgruppe und auch der HCFCICF₂-Gruppe am Kohlenstoffatom bzw. an den Kohlenstoffatomen in unmittelbarer Nachbarschaft zum Stickstoffatom spricht. Die vorgeschlagene Struktur der Substanz *II* unterstützt auch das Auftreten eines intensiven Ions bei m/e 44, dessen Bildung durch Spaltung der C—N-Bindung unter Übertragung des β -Wasserstoffatoms¹⁷ erklärbar ist. Dieser Spaltung kommt bei sekundären und tertiären Aminen mit wenigstens zwei stickstoffständigen Zweikohlenstoffketten erhebliche Bedeutung zu:



Das Massenspektrum der Substanz *III* unterscheidet sich von dem der Substanz *II* praktisch bloß durch die relative Häufigkeit der einzelnen Ionenarten und nicht durch deren m/e -Werte. Für die Substanz *III* kommen lediglich die Strukturen *A* und *B* in Betracht. Das Haupt-Ion der Substanz *III* erscheint im Massenspektrum bei m/e 86; die Intensität der übrigen bedeutsameren Ionen bei m/e 42, 56, 44, 71, 188 usw. übersteigen nicht wesentlich 10% der Intensität dieses Ions. Die gegenüber den übrigen Ionen derart markante Intensität des Ions von m/e 86 (M^+-117) gestattet die Annahme, daß der Substanz *III* die Struktur *A* zukommt, da bei der Fragmentierung der Amine an der α -C—C-Bindung bezüglich des Stickstoffatoms die Abspaltung des größten Substituenten stets am bedeutsamsten ist¹⁷. Ein grundsätzlicher Einwand gegen die Struktur *B* ist die praktische Nullintensität des Ions bei m/e 72 (CH_3 · $\text{CH}=\overset{+}{\text{N}}-\text{CH}_3$) im Massenspektrum dieser Substanz, das im Fall der Struktur *B* als sehr intensives Ion auftreten sollte¹⁷.



Bei der Erklärung der Bildung der isolierten Produkte halten wir uns an den von Urry und Mitarbeiter⁵ für die radikalische Amin-Addition an Olefine vorgeschlagenen Mechanismus. Wir setzen voraus (Schema 1), daß durch Wechselwirkung des Reaktionsgemisches mit der Ultraviolett-¹⁸ oder ionisierenden Strahlung¹⁹ homolytische Spaltung der α -C—H-Bindung in der Methyl- oder Iso-propylgruppe des Amins *I* unter Bildung der Radikale *Ia* oder *Ib* eintritt. Die Radikale *Ia* und *Ib* lagern sich dann an an die Difluormethylengruppe des Trifluorchloräthylen-Moleküls an und bilden die 1 : 1-Addukt-Radikale *Iia* und *Iia*, die durch Übertragungsreaktion an das Lösungsmittel *I* 1 : 1-Additionsprodukte – die tertiären Amine *II* und *III* – und neue Solvent-Radikale *Ia* bzw. *Ib* liefern. Die Bildung des 1 : 2-Adduktes *IV* läßt sich auf Grund der Umwandlungen der 1 : 1-Addukt-Radikale *Iia* und *Iia* erklären. Durch intramolekulare 1,5-Wanderung des Wasserstoffatoms kommt es zur Übertragung des freien Radikals in die α -Stellung des Alkyls. So entsteht aus dem Radikal *Iia* das Radikal *Iib* und in ähnlicher Weise aus dem Radikal *Iia* das Radikal *Iib*. Neue 1 : 1-Addukt-Radikale können sich dann an ein weiteres Trifluorchloräthylen-Molekül anlagern unter Bildung der 1 : 2-Addukt-Radikale *Iva* und *Ivb*, die beide durch Kettenübertragung an das Amin *I* als einziges 1 : 2-Additionsprodukt das tertiäre Amin *IV* ergeben. Da aus dem Reaktionsgemisch das 1 : 2-telomere Produkt *V* in nicht isolierbarer Menge entstand, ist es evident, daß die 1,5-Umlagerung der 1 : 1-Addukt-Radikale *Iia* bzw. *Iia* gegenüber ihrer Addition an weitere Olefinmoleküle (Telomerisation), die bei der radikalischen Addition der Alkohole so gut verlief¹⁻³, bevorzugt wird. Auch die wahrscheinliche inhibierende Wirkung des Amins auf die Polymerisationsreaktion²⁰ ist nicht auszuschließen.

Aus dem Verhältnis der 1 : 1-Addukte *II* und *III* (s. Tab. I) geht hervor, daß die homolytische Spaltung der α -C—H-Bindung in der Methylgruppe des Amins *I* über die Spaltung der α -C—H-Bindung in der Isopropylgruppe vorwiegt. Außer der statistischen Häufigkeit der α -C—H-Bindungen (6 : 1) spielen hier wahrscheinlich auch sterische Effekte eine erhebliche Rolle. Die vorausgesetzte hohe Reaktivität des α -Wasserstoffatoms der Isopropylgruppe²¹ äußert sich bei der Bildung des 1 : 2-Adduktes *IV* in dem Sinn, daß Übertragung des freien Elektrons im Radikal *Iia*

TABELLE I

Radikalische Addition von Dimethylisopropylamin I an Trifluorchloräthylen

(CH ₃) ₂ CHN(CH ₃) ₂ (CFCl=CF ₂) g	Initiierung	Zeit, h	Produkte, g (% ^a)			
			II + III	IV	Destillations- rückstand	Nichtidenti- fizierte Produkte
78,7 (67) ^b	UV-Strahlung	5	20,1 (17)	25,8 (28)	3,7	0,15 ^c
71,5 (17,7)	⁶⁰ Co-γ-Strahlung	16,3 (36)	11,1 (53)	12,9	2,2	^d

^a Berechnet auf Trifluorchloräthylen, ^b mittlere Olefin-Durchflußmenge 2,76 l/h, ^c berechnet aus dem Chromatogramm der Zwischenfraktion, ^d nicht bestimmt.

lediglich an die Isopropylgruppe unter Bildung des Radikals *Iib* und nicht an die Methylgruppe stattfindet; im Reaktionsgemisch war die Anwesenheit des 1 : 2-Adduktes *VI* (*Iia* $\not\rightarrow$ *Iid* \rightarrow *VI*) nicht nachweisbar. Dies steht auch im Einklang mit der Tatsache, daß sich primäre und sekundäre Radikale zum stabileren tertiären Radikal umlagern²². Die 1,5-Wanderung des Wasserstoffatoms im Radikal *Iia* (*Iia* \rightarrow *Iib*) wird wahrscheinlich durch eine geeignete konformationelle Anordnung, die das Radikal *Iia* einnehmen kann, ermöglicht. Eine ähnliche Umlagerung eines Wasserstoffatoms wurde auch bei der Addition von Alkoholen^{2,3} und Diäthyläther²³ beobachtet.

Bei beiden Initiierungsweisen beobachteten wir in geringer Menge Bildung von Kristallen an den Wandungen der Ampulle oder an der Außenwand der wassergekühlten Quecksilberdampfampe. Diese Kristalle sind gut wasserlöslich und an der Luft hygroskopisch. Mit ihrer Struktur haben wir uns bisher nicht näher befaßt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Temperaturangaben sind nicht korrigiert. Die PMR-Spektren wurden mit dem Gerät Tesla BS 778 (80 MHz) in Tetrachlormethanolösung unter Anwendung von Hexamethyldisiloxan als inneren Standard und die Massenspektren mit dem Gerät Gas Chromatograph — Mass Spectrometer LKB 9000 aufgenommen. Die gaschromatographischen Analysen wurden mit dem Gaschromatographen Chrom II mit Flammenionisationsdetektion ausgeführt; Säulendurchmesser 0,6 cm, stationäre Phase 20% Polypropylensebacat auf Celit 545, Trägergas Stickstoff.

Verwendete Chemikalien

Trifluorchloräthylen gelangte in der handelsüblichen Form (Verein für chemische und metallurgische Produktion, Ústí nad Labem) zur Anwendung. Dimethylisopropylamin (*I*) wurde durch Methylierung von Isopropylamin mit Formaldehyd und Ameisensäure bereitet²⁴.

Addition von Dimethylisopropylamin (*I*) and Trifluorchloräthylen

a) *Initiierung durch Ultraviolettstrahlung*: In einen mit Rückflußkühler, Fritte für die Olefinleitung und wassergekühlter Quecksilberdampfampe Philips HPK 125 (Quarzfilter) ausgestatteten Glasreaktor wurde das Amin *I* gefügt und in dieses Trifluorchloräthylen eingeleitet. Die Olefindurchflußgeschwindigkeit wurde mit einem Durchflußmengenmesser gemessen. Die Reaktionstemperatur des Gemisches wurde durch die Intensität der Wasserkühlung der Quecksilberdampfampe in den Grenzen von 20–25°C gehalten.

b) *Initiierung durch ^{60}Co γ -Strahlung*: In eine Glasampulle von ca. 200 ml Fassungsvermögen wurden 100 ml (71,5 g) Amin *I* gefügt, die Ampulle dann an der Wasserstrahlpumpe evakuiert, und nach Kühlen mit Trockeneis-Äthanol-Mischung wurden 15,2 g Trifluorchloräthylen in ihr kondensiert. Die zugeschmolzene Ampulle wurde bei Raumtemperatur mit einer Dosis von $6 \cdot 10^6$ r ^{60}Co - γ -Strahlung bestrahlt. Dann wurde die Ampulle mit Trockeneis-Äthanol-Mischung abgekühlt und geöffnet.

Die bei den Additionsreaktionen anfallenden Reaktionsgemische wurden durch Destillation aufgearbeitet. Die Reaktionsbedingungen und erhaltenen Resultate sind in Tabelle I aufgeführt. Die Mengenangaben der angeführten Produkte beziehen sich auf die Gewichtssumme der durch Destillation gewonnenen Produkte und der in der Zwischenfraktion enthaltenen Produkte, deren Mengen aus den Chromatogrammen berechnet wurden.

4,5-Dimethyl-1,2,2-trifluor-1-chlor-4-azahexan (*II*) und 3,3,4-Trimethyl-1,2,2-trifluor-1-chlor-4-azapentan (*III*)

a) Bei der durch Ultraviolettstrahlung initiierten Addition wurden aus dem anfallenden Reaktionsgemisch durch Rektifikation 19,5 g Fraktion vom Sdp. 55–57°C/12 Torr erhalten, die als Amin *II* identifiziert wurde. Für $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ClF}_3\text{N}$ (203,6) berechnet: 41,29% C, 6,43% H, 17,41% Cl, 27,99% F, 6,88% N; gefunden: 41,50% C, 6,67% H, 17,55% Cl, 27,60% F, 6,58% N. PMR-Spektrum: HCFCl : 3,7 τ (ddd, 1 H, $^2J_{\text{HF}} = 48$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 10$ Hz und 6 Hz), CH_2 : 7,18 τ (td, 2 H, $^2J_{\text{HF}} = 12$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 2$ Hz), CH : 7,2 τ (Septett, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz), $\text{C}-\text{CH}_3$: 9,08 τ (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz), $\text{N}-\text{CH}_3$: 7,75 τ (s, 3 H). Massenspektrum, m/e (% rel. Intensität): 203 (9, M^+), 188 (100), 44 (99), 86 (67), 42 (51), 190 (34), 43 (32), 56 (29), 71 (25), 41 (23), 27 (20), 15 (15), 28 (12), 70 (11), 57 (11), 39 (11), 67 (9), 189 (8), 106 (7), 51 (7). Die chromatographische Analyse ergab, daß das Amin *II* ca. 8–10% einer Verbindung mit längerer Retentionszeit begleitet, deren Abtrennung schwierig war. Auf Grund des Vergleiches ihres Massenspektrums mit dem desamins *II* wurde ihr die Struktur desamins *III* zugesprochen. Massenspektrum, m/e (% rel. Intensität): 203 (0,6, M^+), 86 (100), 42 (14), 44 (11), 56 (11), 14 (8), 76 (7), 28 (7), 70 (5), 43 (4), 41 (4), 39 (4), 27 (3), 188 (3), 121 (3), 71 (3).

b) Bei der mit einer Strahlungsdosis von $6 \cdot 10^6$ r (Dosierungsintensität der ^{60}Co - γ -Strahlung 366-948,9 r/h) initiierten Addition wurden aus dem anfallenden Reaktionsgemisch durch Destillation 9,9 g Fraktion vom Sdp. 55–65°C/15 Torr erhalten. Gaschromatographisch wurde diese Fraktion als Gemisch der Substanzen *II* und *III* identifiziert, die im gleichen Verhältnis wie bei der vorstehenden Addition auftreten.

3,3,4-Trimethyl-1,2,2,6,6,7-hexafluor-1,7-dichlor-4-azaheptan (*IV*)

a) Bei der durch Ultraviolettstrahlung initiierten Addition wurden aus dem anfallenden Reaktionsgemisch durch Rektifikation 24,8 g Fraktion vom Sdp. 113–115°C/12 Torr erhalten, die als Amin *IV* identifiziert wurde. Für $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{N}$ (320,1) berechnet: 33,76% C, 4,09% H, 22,16% Cl, 35,61% F, 4,38% N; gefunden: 34,61% C, 4,15% H, 21,68% Cl, 36,70% F, 4,05% N.

PMR-Spektrum: CHClF : 3,65 τ (dd, 1 H, $^2J_{\text{HF}} = 48$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 15$ Hz) und 3,95 τ (ddd, 1 H, $^2J_{\text{HF}} = 48$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 7$ Hz und 5 Hz); CH_2 : 6,75 τ (t, 2 H, $^3J_{\text{HF}} = 12$ Hz); $\text{N}-\text{CH}_3$: 7,47 τ (s, 3 H); $\text{C}(\text{CH}_3)_2$: 8,67 τ (s, 6 H).

b) Bei der durch $^{60}\text{Co}-\gamma$ -Strahlen (Strahlungsdosis $6 \cdot 10^6$ r) initiierten Addition wurden aus dem anfallenden Reaktionsgemisch durch Destillation 11,4 g Fraktion vom Sdp. 110–118°C/15 Torr erhalten, die gaschromatographisch als Amin IV identifiziert wurde.

Für die Aufnahme und Interpretation der Massenspektren bin ich Dr. V. Kubelka aus dem Zentral-laboratorium, Technische Hochschule für Chemie, und für die Aufnahme und Interpretation der NMR-Spektren Dr. M. Holik, Forschungsinstitut für reine Chemikalien, Lachema, Brno, zu Dank verpflichtet. Für die Bestrahlung der Proben mit $^{60}\text{Co}-\gamma$ -Strahlen danke ich Dipl.-Ing. M. Smažik, Radioisotopenforschungsinstitut, Prag.

LITERATUR

1. Dědek V., Liška F.: diese Zeitschrift 32, 4297 (1967).
2. Liška F., Dědek V., Chutný B.: diese Zeitschrift 33, 1299 (1968).
3. Liška F., Šimek S.: diese Zeitschrift 35, 1752 (1970).
4. Urry W. H., Juveland O. O., Stacey F. W.: J. Am. Chem. Soc. 74, 6155 (1952).
5. Urry W. H., Juveland O. O.: J. Am. Chem. Soc. 80, 3322 (1958).
6. Blouri B., Lanchec G., Rumpf P.: Compt. Rend., Ser. C 266, 406 (1968).
7. Allan L. T., Swan G. A.: J. Chem. Soc. 1965, 5704.
8. Cookson R. C., De B. Costa S. M., Hudec J.: J. Chem. Soc., D, 1969, 753.
9. Pfau M., Dulou R.: Bull. Soc. Chim. France 1967, 3336.
10. Neale R. S., Marcus N. L.: J. Org. Chem. 32, 3273 (1967).
11. Haszeldine R. N., Tipping A. E.: J. Chem. Soc. 1965, 6141.
12. US-Pat. 3,019,261 (1962); Chem. Abstr. 57, 9673 (1962).
13. Dědek V., Fikar J.: diese Zeitschrift 34, 3786 (1969).
14. Pruett R. L., Barr J. T., Rapp K. E., Bahner C. T., Gibson J. D., Lafferty R. H. Jr.: J. Am. Chem. Soc. 72, 3648 (1950).
15. Liška F.: Tschechoslow. Pat. PV 6931–69.
16. Budzikiewicz H., Djerassi C., Williams D. H.: *Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds*, S. 128. Holden-Day, San Francisco 1964.
17. Gohlke R. S., McLafferty F. W.: Anal. Chem. 34, 1281 (1962).
18. Allan L. T., Swan G. A.: J. Chem. Soc. 1965, 4822.
19. Allan L. T., Swan G. A.: J. Chem. Soc. 1965, 4434.
20. Houben-Weyl: *Methoden der Organischen Chemie*, Band V/3, S. 250.
21. Tedder J. M.: Quart. Rev. 1960, 336.
22. Pryor W. A.: *Introduction to Free Radical Chemistry*, S. 99. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New York 1966.
23. Dědek V., Fikar J.: diese Zeitschrift 34, 3769 (1969).
24. Clarke H. T., Gillespie H. B., Weisshaus S. Z.: J. Am. Chem. Soc. 55, 4576 (1933).

Übersetzt von M. Wichsová.