

Short Communication

Azomethine I: Fluorierung von Tetrachloräthan-1, 2-bisocyanid-dichlorid *

H. J. SCHOLL, E. KLAUKE UND D. LAUERER

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen (Deutschland)

(Eingegangen am 22. März 1972)

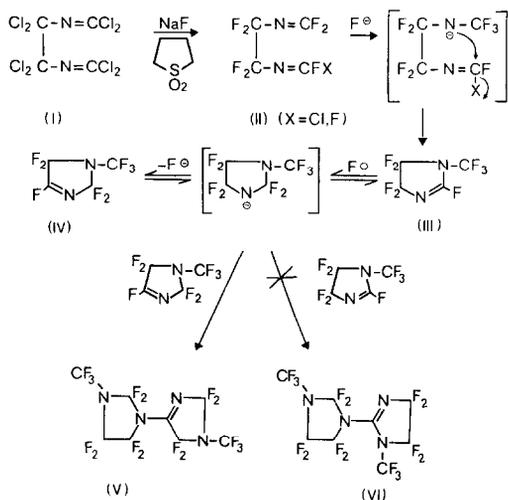
Die Fluorierung von Tetrachloräthan-1,2-bisocyanid-dichlorid (I)¹ mit NaF in Sulfolan wurde untersucht. Ein Reaktionsschema zur Deutung der entstehenden Produkte wird diskutiert.

Experimenteller Teil

Tetrachloräthan-1,2-bisocyanid-dichlorid (I) wurde bei *ca.* 120° mit NaF in Sulfolan vollständig fluoriert. Die gebildeten perfluorierten Verbindungen 1-Trifluormethyl-2,4,4,5,5-pentafluor-4,5-dihydro-imidazol (III), 1-Trifluormethyl-2,2,4,5,5-pentafluor-2,5-dihydro-imidazol (IV) und 4-(2,2,4,4,5,5-Hexafluor-3-trifluormethyl-1-imidazolidinyl)-1-trifluormethyl-2,2,5,5-tetrafluor-2,5-dihydro-imidazol (V) destillierten kontinuierlich bei 400 Torr über (Ausbeute 88%). Das Dimere (V) (Kp.₇₆₀ 140–142°) ließ sich destillativ vom Isomerengemisch (III) und (IV) abtrennen. Die Auftrennung der Isomeren (III) und (IV) gelang gaschromatographisch.

Resultate und Diskussion

Bei der Umsetzung von Tetrachloräthan-1,2-bisocyanid-dichlorid (I) mit NaF in Sulfolan ließ sich ein Gemisch der drei perfluorierten Azomethine (III), (IV) und (V) isolieren, deren Entstehung vermutlich über das Bisazomethin (II) abläuft:



* Herrn Professor Dr. Otto Bayer zum 70. Geburtstag gewidmet.

Die F⁻-katalysierte, intramolekulare Cyclisierung zum Azomethin (III) ist offenbar so begünstigt, daß Verbindung (II) unter den Reaktionsbedingungen als nicht isolierbares Zwischenprodukt durchlaufen wird^{2,3}.

Die nachfolgende F⁻-katalysierte Isomerisierung führt zum Azomethin (IV) und über die angeführten Gleichgewichtsreaktionen zum Dimeren (V), das als Hauptprodukt zu isolieren ist, falls die Azomethine (III) und (IV) nicht sofort aus der Reaktionslösung abdestilliert werden. Ein denkbare dimeres Isomeres der Struktur (VI) konnte nicht aufgefunden werden. Die Strukturen der Azomethine (III), (IV) und (V) wurden mit Hilfe der IR-, ¹⁹F-NMR- und Massenspektroskopie ermittelt. Die Daten sind nachfolgend tabellarisch zusammengefaßt:

Substanz	Masse	IR (cm ⁻¹)		¹⁹ F-NMR*, δ (ppm)		Kopplung (Hz)
		C=N	Gruppe	Chem. Verschiebung		
(III)	228	1730	CF ₃	-19,3	2T	
			CF ₂	+20,3	S ⁺	
			CF ₂	+23,4	M ⁺	
			CF	- 3,4	S ⁺	
(IV)	228	1740	CF ₃	-19,1	M	
			CF ₂	- 5,1	M ⁺	
			CF ₂	+15,0	M	
			CF	+ 7,1	T ⁺	
			CF ₃ ^a	-20,9	Q	<i>J</i> (a-c,e) = 7,7
			CF ₃ ^b	-19,9	Q	<i>J</i> (b-d,f) = 6,5
			CF ₂ ^c	-14,2	M ⁺	
			CF ₂ ^d	- 7,5	Sext.	
			CF ₂ ^e	+ 6,3	M ⁺	
			CF ₂ ^f	+15,9	M	

* Standard, CF₃COOH ext; + Signal verbreitert.

S = Singulett; T = Triplett; Q = Quintett; S = Sextett; M = Multiplett.

1 H. HOLTSCHMIDT, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 848.

2 P. H. OGDEN UND R. A. MITSCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3868.

3 P. H. OGDEN UND R. A. MITSCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5007.

Azomethine I – English Summary

The fluorination of tetrachloroethane-1,2-bisocyanidedichloride with sodium fluoride in sulpholane was investigated. A mechanism to account for the products is discussed.

Azomethine II – English Summary

N,N-Bis(trifluoromethyl)tetrafluoroethane-1,2-diamine obtained by fluorination of tetrachloroethane-1,2-bisocyanidedichloride with HF is converted into the known perfluoro-2,5-diazahexa-2, 4-diene by treatment with NaF. Its dimerisation by F⁻ catalysis in aprotic dipolar solvents is discussed.