

Short Communication

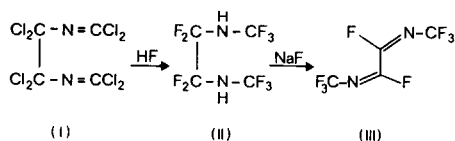
Azomethine II: Neue Synthese von Perfluor-2,5-diazahexa-2,4-dien und dessen Dimerisation *

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

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen (Deutschland)

(Eingegangen am 22. März 1972)

Das bei der Umsetzung von Tetrachloräthan-1,2-bisocyanid-dichlorid (I)¹ mit HF erhältliche *N,N*-Bis(trifluormethyl)tetrafluoräthan-1,2-diamin (II)² wurde mit NaF³ zum literaturbekannten Perfluor-2,5-diazahexa-2,4-dien (III)⁴ überführt. Die F⁻-katalysierte Dimerisation von (III) in aprotischen polaren Lösungsmitteln wird diskutiert.



Experimenteller Teil

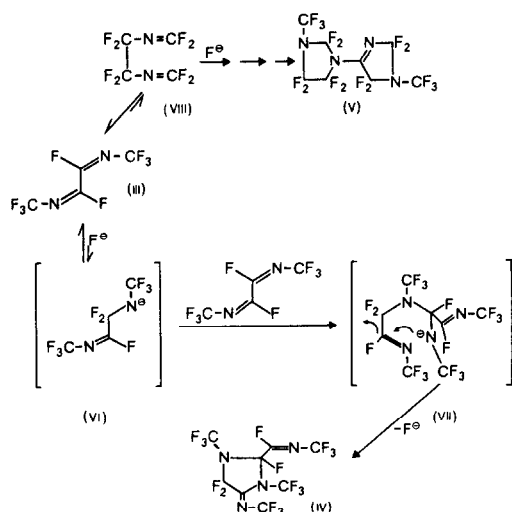
Die Umsetzung von Tetrachloräthan-1,2-bisocyanid-dichlorid in HF bei 50° führte in 80% Ausbeute zum perfluorierten Bisamin (II) vom Kp. 70–72°, n_D^{20} 1,2778. Mit NaF als HF-Acceptor gelang quantitativ die Überführung zum Perfluor-2,5-diazahexa-2,4-dien (III).

(III) ließ sich bei –30° in Acetonitril unter Zugabe katalytischer Mengen CsF zum 1,3-Bis(trifluormethyl)-2,4,4-trifluor-2-(trifluormethylimino-fluormethyl)-5-trifluormethyl-imino-tetrahydro-imidazol (IV) dimerisieren (Ausbeute 85% Kp. 128–129°). Als Nebenprodukt wurde in 10% Ausbeute das Dimere der Struktur (V)⁵ ausgebildet.

Resultate und Diskussion

Die stark polarisierte Doppelbindung perfluorierter Azomethine ist einem F⁻-Angriff leicht zugänglich. Als Folgeaktionen treten Isomerisierungen im Sinne eines S_N2' Mechanismus⁶, Dimerisationen durch intermolekulare Verknüpfung⁷, oder Cyclisierungsreaktionen auf⁴. Alle drei Möglichkeiten werden bei der F⁻-katalysierten Dimerisierung des Perfluor-2,5-diazahexa-2,4-diens beobachtet, wie dem nachfolgenden Reaktionsschema zu entnehmen ist:

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



Durch direkten Angriff eines F^- -Ions entsteht intermediär (VI), das nach Art eines nucleophilen Additions-Eliminierungsmechanismus zum dimeren Anion (VII) abreagiert und nachfolgend intramolekular die Ringverbindung der Struktur (IV) bildet. Das zweite, bei niedrigen Temperaturen in untergeordnetem Maße entstehende Dimere der Struktur (V) ist beschrieben⁵. Seine Bildungsweise läßt sich zwanglos über eine vorgelagerte Isomerisierung ($\text{S}_{\text{N}}2'$) zum thermodynamisch ungünstigerem Bisazomethin (VIII) interpretieren⁴. Die spektralen Daten der Verbindung (IV) sind nachfolgend tabellarisch zusammengefaßt:

Substanz	Masse	$\text{IR}(\text{cm}^{-1})$ $^{19}\text{F-NMR}^*$, δ (ppm)				
		C=N	Gruppe	Chem. Verschiebung	Kopplung (Hz)	
 (IV)	456	1745	CF_3^e	-21,9	2Q	$J(e-a,b) = 7,7$
			CF_3^f	-21,8	T	$J(f-b) = 16$
			CF_3^d	-19,4	D	$J(d-a) = 6,5$
			CF_3^c	-18,4	D	$J(c-g) = 14$
			CF_2^b	+ 1,3	M	
			CF^a	+22,6	M^+	
			CF^g	-53,7	Q	$J(c-g) = 14$

* Standard, CF_3COOH ext; + Signal verbreitert.
 Q = Quartett; T = Triplett; D = Dublett; M = Multipllett.

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

2 E. KLAUKE UND H. HOLTSCHMIDT, *D.P.*, 2,013,435 (7. Oktober 1971).

3 H. J. SCHOLL UND E. KLAUKE, *D.P.*, 2,013,433 (7. Oktober 1971).

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

5 H. J. SCHOLL, E. KLAUKE UND D. LAUERER, *J. Fluorine Chem.*, 2 (1972/3) 203.

6 W. T. MILLER, W. FRASS UND P. R. RESNIDE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1767.

7 R. E. BANKS, *Fluorocarbons and Their Derivatives*, Oldbourne Press, London, 1964.