

Received: September 9, 1975

ADDITIONEN UND CYCLOADDITIONEN AN HEXAFLUORACETONAZIN [1]

K. BURGER, S. TREMMEL und H. SCHICKANEDER

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität  
D- 8000 München 2, Arcisstraße 21 (Germany)

ZUSAMMENFASSUNG

Nucleophiles (alcohols, thiols, and amines) react with hexafluoroacetone azine to give 1:1 adducts, which are ascribed a hydrazone structure on basis of the spectroscopic data. From the reaction of hexafluoroacetone azine and diazomethane 1.1'-bicycloamines are obtained. I.r.,  $^1\text{H}$ -n.m.r.,  $^{19}\text{F}$ -n.m.r. and mass spectral data of the new compounds are discussed.

EINLEITUNG

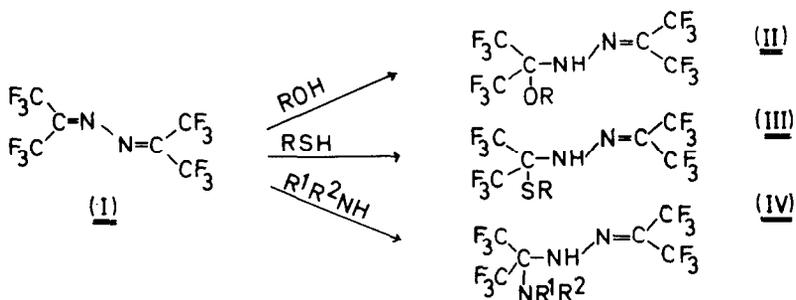
Azine stellen eines der wenigen 1,3-Heterodien-Systeme dar, für die 1.4-, 1.3- und 1.2-Additionen zu erwarten sind, wobei der 1.3- sowie der 1.2-Additionsprozeß am selben Molekül unter Umständen zweimal erfolgen kann (1.3,2.4- bzw. 1.2,3.4-Addition).

Es gelingt alle aufgeführten Reaktionstypen am Hexafluoracetonazin (I) [2,3] zu verwirklichen. (I) reagiert mit Chlormonofluorid unter 1.4-Addition [4], mit Kohlenstoffmehrfachbindungssystemen unter "criss-cross"-Cycloaddition (1.3,2.4-Addition) [5-9], wobei es in einer Reihe von Fällen gelingt die 1:1 Zwischenstufe (1.3-Addition) zu isolieren. Ihr 1.3-dipolarer Charakter [6,9] ist zweifelsfrei durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen [10]. Inamine [11] wie auch Isonitrile [12] werden von (I) bereits unterhalb von  $-20^{\circ}\text{C}$  unter 1.2-Addition und Bildung von Vierringheterocyclen aufgenommen. Im folgenden berichten wir über das Reaktionsverhalten des Hexafluoracetonazins (I) gegenüber Nucleophilen sowie 1.3-Dipolen.

#### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Nucleophile wie Alkohole, Mercaptane und Amine, selbst im Überschuß angeboten, werden von Hexafluoracetonazin (I) unter Bildung von 1:1 Addukten aufgenommen. Die erhaltenen Verbindungen (II-IV) zeigen IR-Absorptionen im Bereich von  $3340-3380$  und  $1620-1625\text{ cm}^{-1}$ , die wir einer NH- und einer C=N-Valenzschwingung zuordnen. Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren lassen jeweils drei Signale für die vier im Molekül vorhandenen Trifluormethylgruppen erkennen. Während zwei an ein  $\text{sp}^3$ -Kohlenstoffatom gebundene Trifluormethylgruppen magnetisch äquivalent sind, treten die beiden anderen jeweils als Quartett mit einer Kopplungskonstante  $^4J_{\text{FF}} = 5.6 - 6.0\text{ Hz}$  im Bereich von  $\delta = -10.0$  bis  $-15.0\text{ ppm}$  in Resonanz. Das bei tieferem Feld liegende Signal zeigt eine zusätzliche Kopp-

lung  $^5J_{\text{HF}}$  von 2.6 - 3.0 Hz. Die Meßdaten sprechen für das Vorliegen einer  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{NH}$ -Funktion in den 1:1 Addukten und somit für die Konstitution im Sinne der Formeln (II-IV). In einer Reihe ähnlicher Verbindungen wurde das bei tieferem Feld liegende Signal der syn-plazierten Trifluormethylgruppe zugeordnet [13].



Die Ergebnisse der Massenspektrometrie stehen mit den Strukturvorschlägen (II-IV) im Einklang. Repräsentativ sei das Zerfallsmuster von (IIa) aufgeführt:  $[\text{M}]^+$  (360);  $[\text{M}-\text{F}]^+$  (341);  $[\text{M}-\text{OR}]^+$  (329);  $[\text{M}-\text{HOR}]^+$  (328);  $[\text{M}-\text{F}-\text{HF}]^+$  (321);  $[\text{C}_6\text{F}_{11}\text{N}_2]^+$  (309);  $[\text{M}-\text{CF}_3]^+$  (291);  $[\text{M}-\text{CF}_3-\text{OR}]^+$  (260);  $[(\text{CF}_3)_2\text{COR}]^+$  (181);  $[(\text{CF}_3)_2\text{CHN}_2]^+$  (179);  $[\text{C}_3\text{F}_6\text{N}_2]^+$  (178);  $[(\text{CF}_3)_2\text{CO}]^+$  (166);  $[\text{C}_3\text{F}_5\text{N}_2]^+$  (159);  $[\text{C}_3\text{F}_5\text{O}]^+$  (147);  $[\text{C}_3\text{F}_5]^+$  (131);  $[\text{CF}_3\text{CO}]^+$  (97);  $[\text{CF}_3\text{CNH}]^+$  (96);  $[\text{CF}_3]^+$  (69). Die Verbindungen (II-IV) sind größtenteils thermisch nicht stabil. Als Zerfallsreaktion wurde, neben noch nicht aufgeklärten Umlagerungen, dominierend die Retro-Reaktion festgestellt.

Hydrazone des Hexafluoracetons wurden bisher in erster Linie über das Hexafluoracetonimin [14] oder durch einen Additions-/Eliminierungsprozeß direkt aus Hexafluoraceton hergestellt [15].

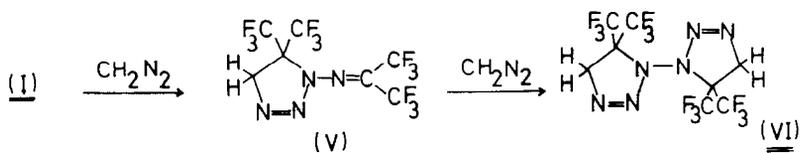
Tabelle 1.  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten \*) der dargestellten Verbindungen II-IV

Verb. R	NH	$(\text{CF}_3)_2\text{C}$	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}$
IIa	$\text{CH}_3$ 3.64 (h, 0.8) 3H	7.55 (breit) 1H -3.1 (breit) 6F	-11.2 (m, breit) 3F -13.9 (m, breit) 3F
IIb	$\text{C}_2\text{H}_5$ 1.31 (t, 7.0) 3H 3.90 (q, 7.0) 2H	7.58 (breit) 1H -2.5 (s) 6F	-11.2 (q, 5.7) 3F -13.8 (qq, 5.7, 2.6) 3F
IIc	$n\text{-C}_3\text{H}_7$ 0.96 (t, 7.2) 3H 1.38-2.06 (m) 2H 3.78 (t, 6.0) 2H	7.57 (breit) 1H -2.5 (s) 6F	-11.0 (m, breit) 3F -13.5 (m, breit) 3F
IIId	$i\text{-C}_3\text{H}_7$ 1.28 (d, 6.2) 6H 4.40 (h, 6.2) 1H	7.59 (breit) 1H -2.5 (s) 6F	-11.4 (q, 5.7) 3F -14.0 (qq, 5.7, 2.6) 3F
IIe	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 3.04 (s) 1H 3.63-4.16 (m) 4H	8.45 (breit) 1H -2.8 (s) 6F	-11.7 (q, 5.7) 3F -13.8 (qq, 5.7, 2.6) 3F
IIIa	$\text{C}_2\text{H}_5$ 1.29 (t, 7.5) 3H 2.94 (q, 7.5) 2H	7.57 (breit) 1H -6.3 (s) 6F	-10.2 (q, 6.0) 3F -12.6 (qq, 6.0, 2.9) 3F

\*)  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren mit dem Gerät Teol C 60 HL, Trifluoressigsäure als externer Standard, aufgenommen.

IIIb	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>								
	0.73-1.17 (m) 3H	7.50 (breit) 1H	-7.7 (s) 6F					-11.7 (q, 6.0) 3F	
	1.24-1.93 (m) 4H							-14.2 (qq, 6.0, 2.9) 3F	
	2.91 (t, 7.0) 2H								
IIIc	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>								
	0.68-1.08 (m) 3H	7.50 (breit) 1H	-8.1 (s) 6F					-12.2 (q, 5.7) 3F	
	1.13-1.93 (m) 8H							-14.6 (qq, 5.7, 2.9) 3F	
	2.90 (t, 7.0) 2H								
IIId	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>								
	4.08 (s) 2H	7.35-7.72 1H	-7.8 (s) 6F					-11.8 (q, 5.7) 3F	
	7.33 (s) 5H							-14.0 (qq, 5.7, 3.0) 3F	
IIIe	CH <sub>2</sub> COOH								
	3.78 (s) 2H	8.21 (breit) 1H	-9.0 (s) 6F					-12.2 (q, 6.0) 3F	
	9.66 (s) 1H							-14.5 (qq, 6.0, 2.6) 3F	
IIIf	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>								
	7.07-7.85 (m) 5H	7.07-7.85 1H	-8.2 (s) 6F					-12.0 (q, 5.7) 3F	
								-14.5 (qq, 5.7, 2.9) 3F	
IVa	H, CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>								
	2.61 (t, 6.2) 1H	7.50 (breit) 1H	-3.8 (s) 6F					-12.2 (q, 5.7) 3F	
	3.95 (d, 6.2) 2H							-14.2 (qq, 5.7, 2.7) 3F	
	7.39 (s) 5H								
IVb	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O								
	2.83-3.17 (m) 4H	7.08 (breit) 1H	-10.2 (s) 6F					-12.4 (q, 5.8) 3F	
	3.59-3.88 (m) 4H							-14.9 (qq, 5.8, 2.6) 3F	

Hexafluoracetonazin (I) vermag zwei Äquivalente einer 1,3-dipolaren Spezies (z.B. Diazomethan) an die Positionen 1,2,3,4 unter Bildung des 1,1'-Bicycloamins (VI) zu addieren. Wird der 1,3-Dipol im Unterschuß eingesetzt, kann das 1:1 Addukt (V) erhalten werden. Die Isolierung der Zwischenstufe macht auch die Synthese unsymmetrischer 1,1'-Bicycloamine möglich [16].



Die N=N-Valenzschwingung in der Verbindung (VI) liegt bei  $1585 \text{ cm}^{-1}$ ; die Lage des Signals für die Methylenprotonen bei  $\delta = 5.0 \text{ ppm}$  ist in guter Übereinstimmung mit früher beschriebenen Ergebnissen [17, 18]. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum für das 1,1'-Bis[5,5-bis(trifluormethyl)-1,2,3-triazolin-(2)] (VI) werden bei Raumtemperatur zwei Signale gefunden, deren Koaleszenz bereits bei  $35^\circ\text{C}$  erreicht werden kann [19].

In Substanz zum Schmelzpunkt erhitzt zersetzt sich (VI) explosionsartig [20].

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die angegebenen Schmp. sind nicht korrigiert. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden mit dem Varian-Gerät A 60 in  $\text{CDCl}_3$  (TMS als innerer Standard), die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren mit einem Jeol-Gerät C 60 HL (Trifluoressigsäure als äußerer Standard), die Massenspektren mit dem Gerät MS 9 von AEI bei einer Elektronenenergie von  $70 \text{ eV}$  aufgenommen.



Tabelle 2. Ausbeuten, Siede- bzw. Schmelzpunkte, IR- und elementaranalytische Daten der Verbindungen II-IV

Verb. R	Reaktions- temperatur Zeit	Ausb. (%)	Siede- bzw. Schmelzpunkt	IR cm <sup>-1</sup>	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysen C H N ber./gef.
IIa	CH <sub>3</sub> -10°C 3h	55	20°C/12	3370 1622 <sup>a</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O (360.1)	23.35 1.12 7.78 23.27 1.16 8.23
IIb	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 0°C 3h	62	21-22°C/12	3370 1622 <sup>a</sup>	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O (374.1)	25.68 1.62 7.49 25.69 1.48 7.66
IIc	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> 40°C <sup>c</sup> 15h	39	33°C/12	3370 1622 <sup>a</sup>	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O (388.2)	27.85 2.08 7.22 27.62 1.88 7.51
IIId	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> 40°C <sup>c</sup> 2d	43	32-33°C/12	3380 1625 <sup>a</sup>	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O (388.2)	27.85 2.08 7.22 27.82 2.09 7.33
IIe	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH 60°C <sup>c</sup> 10d	55	33°C/0.05	3140- 3500 1620 <sup>a</sup>	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (390.1)	24.63 1.55 7.18 24.17 1.62 7.19
IIIa	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 80°C <sup>c</sup> 14d	40	41°C/12	3360 1620 <sup>a</sup>	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S (390.2)	24.63 1.55 7.18 24.82 1.66 6.88
IIIb	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> 60-70°C <sup>c</sup> 3d	48	21°C/0.01	3358 1620 <sup>a</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S (418.2)	28.72 2.41 6.70 28.78 2.75 6.96

IIIc	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	60-70°C <sup>c</sup> 8d	45	27°C/0.01	3370 1622 <sup>a</sup> )	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{S}$ (446.3)	32.30 32.39	3.16 3.67	6.28 6.65
IIId	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	80-90°C 2d	58	36-37°C/0.01	3360 1620 <sup>a</sup> )	$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{F}_{12}\text{N}_2\text{S}$ (452.3)	34.53 34.67	1.78 1.83	6.19 6.29
IIIe	$\text{CH}_2\text{COOH}$	20°C 10d	30	60°C	3230 1620 <sup>b, d</sup> )	$\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (420.2)	22.87 23.00	0.96 1.24	6.67 6.84
IIIf	$\text{C}_6\text{H}_5$	80-90°C 2d	51	21°C/0.01	3360 1620 <sup>a</sup> )	$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{F}_{12}\text{N}_2\text{S}$ (438.2)	32.89 32.38	1.38 1.34	6.39 6.17
IVa	H $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	20°C 2h	52	38°C/0.05 25-26°C	3360 1620 <sup>a</sup> )	$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{F}_{12}\text{N}_3$ (435.2)	35.88 35.82	2.08 2.16	9.65 9.69
IVb	$\text{CH}_2\text{CH}_2$ $\text{CH}_2\text{CH}_2$	-30°C 1h	70	50°C	3340 1620 <sup>b</sup> )	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}$ (415.2)	28.93 29.06	2.19 2.13	10.12 10.56

IR-Spektren mit dem Perkin-Elmer-Gerät Infracord als Film<sup>a</sup>) bzw. in  $\text{CCl}_4$ <sup>b</sup>) aufgenommen.

c) Die Reaktion wurde im Einschlußrohr durchgeführt.

d)  $1698\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$ ).

## LITERATUR

- 1 Reaktionen mit Hexafluoracetonazin, 11. Mitteil.- 10. Mitteil.:  
K. Burger, H. Schickaneder und J. Elguero, *Tetrahedron Lett.*  
1975, 2911.
- 2 W.J. Middleton und C.G. Krespan, *J. Org. Chem.* 30, 1398 (1965).
- 3 K. Burger, J. Fehn und W. Thenn, *Angew. Chem.* 85, 541 (1973);  
*Angew. Chem., internat. Edit.* 12, 502 (1973).
- 4 R.F. Swindell, L.M. Zaborowski und J.M. Shreeve, *Inorg. Chem.*  
1971, 1635.
- 5 T.P. Forshaw und A.E. Tipping, *Chem. Comm.* 1969, 816.
- 6 K. Burger, W. Thenn und A. Gieren, *Angew. Chem.* 86, 481 (1974);  
*Angew. Chem., internat. Edit.* 13, 474 (1974).
- 7 K. Burger, H. Schickaneder und W. Thenn, *Tetrahedron Lett.* 1975,  
1125.
- 8 S.E. Armstrong und A.E. Tipping, *J.C.S. Perkin I*, 1975, 538.
- 9 K. Burger, W. Thenn, R. Rauh, H. Schickaneder und A. Gieren,  
*Chem. Ber.* 108, 1460 (1975).
- 10 A. Gieren, P. Narayanan, K. Burger und W. Thenn, *Angew. Chem.*  
86, 482 (1974); *Angew. Chem., internat. Edit.* 13, 475 (1974).
- 11 K. Burger, H. Schickaneder und A. Meffert, *Z. Naturforsch.* 30b,  
im Druck.
- 12 K. Burger, W. Thenn und H. Schickaneder, *J. Fluorine Chem.* 6,  
59 (1975).
- 13 F.J. Weigert, *J. Org. Chem.* 37, 1314 (1972) und dort zit. Lit.
- 14 W.J. Middleton und C.G. Krespan, *J. Org. Chem.* 30, 1398 (1965).
- 15 N.P. Gambaryan, E.M. Rokhlin, Yu.V. Zeifman, Ching-Yun und I.L.  
Knunyants, *Angew. Chem.* 78, 1008 (1966); *Angew. Chem., internat.*  
*Edit.* 5, 947 (1966) und dort zit. Lit.
- 16 K. Burger und H. Schickaneder, unveröffentl. Ergebnisse.
- 17 K. Burger und J. Fehn, *Liebigs Ann. Chem.* 757, 9 (1972).
- 18 K. Burger, W. Thenn und J. Fehn, *Chem. Ber.* 107, 1526 (1974).
- 19 Literaturzusammenfassung siehe: I.O. Sutherland in E.F. Mooney  
"Annual Reports on NMR Spectroscopy" Vol 4, 1971, Academic Press  
S. 156 ff.
- 20 Bereits das Erhitzen von ca. 50 mg (VI) in Substanz auf 100°C  
(Badtemperatur) führte zu einer sehr heftigen Explosion.