

Received: November 12, 1979

HEXA-, HEPTA- UND OCTAFLUORTRIMETHYLAMIN

H. BÜRGER, H. NIEPEL, G. PAWELKE

Anorganische Chemie, FB 9, Gesamthochschule, D-5600 Wuppertal (F.R.G.)

H.J. FROHN und P. SARTORI

Anorganische Chemie, FB 6, Gesamthochschule, D-4100 Duisburg (F.R.G.)

SUMMARY

The electrofluorination of $N(CH_3)_3$ yields, along with fragmentation and recombination products and $N(CF_3)_3$ (I), minor quantities of the hitherto unknown compounds $(CF_3)_2NCF_2H$ (II), $CF_3N(CF_2H)_2$ (III) and $N(CF_2H)_3$ (IV). I - IV have been isolated and characterized by their 1H , ^{13}C and ^{19}F nmr and their EI and CI mass spectra.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Elektrofluorierung von $N(CH_3)_3$ bilden sich neben Abbau- und Rekombinationsprodukten sowie $N(CF_3)_3$ (I) in geringeren Mengen die bisher unbekanntten Verbindungen $(CF_3)_2NCF_2H$ (II), $CF_3N(CF_2H)_2$ (III) und $N(CF_2H)_3$ (IV). I - IV wurden isoliert und über ihre 1H -, ^{13}C - und ^{19}F -KMR- sowie ihre EI- und CI-Massenspektren charakterisiert.

EINFÜHRUNG

Bei der Fluorierung von $N(CH_3)_3$ mit F_2 [1], CoF_3 [2] oder durch elektrochemische Fluorierung [3] wurde neben perfluorierten Bruchstücken wie CF_4 , NF_3 , CF_3NF_2 und $(CF_3)_2NF$ nur Perfluorotrimethylamin, $N(CF_3)_3$, in insgesamt bescheidenen Ausbeuten erhalten. CH-haltige Reaktionsprodukte, wie sie etwa

bei der direkten Fluorierung von $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ [4] auftreten, wurden nicht beobachtet. Indizien für weitere, möglicherweise CH-haltige Fluormethylamine bieten allenfalls die kleinen Mengen nicht identifizierter Zwischenfraktionen, die etwa bei der direkten Fluorierung von $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ [1] beobachtet wurden. Die aus Gasdichten bestimmten Molekulargewichte stehen allerdings mit keiner der denkbaren Verbindungen voll im Einklang, noch wurden Vermutungen in dieser Richtung geäußert.

Wir fanden nun, daß bei der elektrochemischen Fluorierung von $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ [5] unter ähnlichen Bedingungen wie in Ref. [3] neben $\text{N}(\text{CF}_3)_3$ (I) geringe bis vergleichbare Mengen an höher als I siedenden Komponenten gebildet werden, die wir in reiner Form abtrennen und als die bisher unbekanntes Verbindungen

Octafluorotrimethylamin, $\text{HCF}_2\text{N}(\text{CF}_3)_2$ (II),
 Heptafluorotrimethylamin, $(\text{HCF}_2)_2\text{NCF}_3$ (III) und
 Hexafluorotrimethylamin, $\text{N}(\text{CF}_2\text{H})_3$ (IV)

identifizieren konnten. Im folgenden berichten wir über die Isolierung und die physikalischen Eigenschaften von II bis IV; auf die chemischen Eigenschaften werden wir zu einem späteren Zeitpunkt näher eingehen.

SYNTHESE UND ISOLIERUNG

Die Elektrofluorierung von $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ wurde in einer Nickel-Zelle bei einer Spannung von $\sim 6,4$ V und einer Anodenstromdichte von $\sim 0,007 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ durchgeführt; die Arbeitstemperatur betrug -10°C . Die Zelle wurde mit ca. 5 l wasserfreiem HF und ca. 200 g $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ beschickt. Die gasförmigen Reaktionsprodukte wurden bei -196° gesammelt, dann durch eine Waschflasche mit KOH geleitet und einer fraktionierten Tieftemperaturdestillation unterzogen. Hierbei wurden zuerst die niedrigsiedenden Elektrofluorierungsprodukte NF_3 , CF_4 , C_2F_6 und HCF_3 abgetrennt. Eine bei -10°C übergehende Fraktion wurde erneut über eine Drehbandkolonne destilliert, wobei neben I ein Gemisch von I und II anfiel, aus dem durch mehrfaches Umkondensieren im Vakuum reines II isoliert werden konnte.

Der Destillationssumpf enthielt neben I und II in geringen Mengen III, IV sowie weitere, durch Sekundärreaktionen gebildete Fluoralkylamine, die nicht der Reihe $\text{NC}_3\text{F}_n\text{H}_{9-n}$ angehören. Nach einer destillativen Vortrennung wurden III und IV gaschromatographisch abgetrennt. Hierzu wurde ein Gerät Varian 3700 mit einer 1/4"-Halocarbon-Säule SE 30 bei einer Arbeitstemperatur von 30°C verwendet. Das Mengenverhältnis I : II : III : IV beträgt ca. 100 : 20 : 5 : 1.

EIGENSCHAFTEN

Bei den Verbindungen I - IV handelt es sich um farblose Gase bzw. Flüssigkeiten, deren Siedepunkte in Tabelle 1 zusammengestellt sind. Die Konstitution folgt aus den Mol-Gewichten, den ^1H -, ^{19}F - und ^{13}C -KMR-Spektren sowie der massenspektrometrischen Analyse.

TABELLE 1

Eigenschaften der Verbindungen I - IV

Summenformel	$\text{C}_3\text{F}_9\text{N}$	$\text{C}_3\text{HF}_8\text{N}$	$\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_7\text{N}$	$\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_6\text{N}$
MG ber.	221,03	203,03	185,04	167,05
gef.		203,2	183,6	168,0
F. [°C]	-115 ^a	-126	-99	-33
Kp ₇₆₀ [°C]	-10,1 ^a	7,8	29,9	41,5
log p [Torr] = -A/T + B				
A	1313 ^a	1411	1483	1798
B	7,872	7,903	7,774	8,595

^aRef. [6] : F. -114°, Kp₇₆₀ -10,9°, A 1250, B 7,61.

KMR-Spektren

Die KMR-Spektren sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Für I - III sind diese von erster Ordnung und können direkt ausgewertet werden. In den ^{19}F - und ^{13}C -Spektren sind CF_3 - und CF_2H -Gruppen durch klar gegeneinander abgegrenzte Bereiche gekennzeichnet, die im übrigen auch bei anderen CF_3 - bzw. CF_2H -Verbindungen gefunden wurden [4, 7]. Chemische

Verschiebungen und Kopplungskonstanten zeigen in der Reihe I - IV einen stetigen Gang. Die H- und F-KMR-Spektren von IV sind von höherer Ordnung; die Signale sind symmetrisch und in erster Näherung als Triplet von Quintetts (^1H) bzw. Dublett von Triplets (^{19}F) zu bezeichnen. Über die Spektrenanalyse durch Spektrensimulation werden wir zu einem späteren Zeitpunkt in anderem Zusammenhang berichten [8].

TABELLE 2

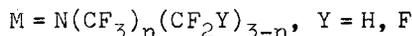
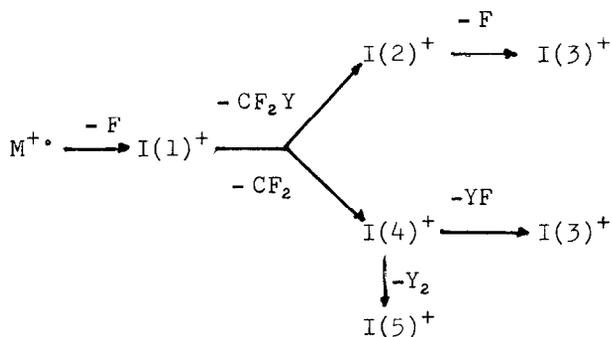
KMR-Spektren von I, II, III und IV

	I	II	III	IV
^1H				
$\delta \text{CH}^{\text{a}}$ [ppm]		$6,49 \pm 0,02$	$6,50 \pm 0,02$	$6,96 \pm 0,02$
$^2\text{J HF}$ [Hz]		$57,0 \pm 0,5$	$57,0 \pm 0,5$	
$^4\text{J HF}$ [Hz]		$0,67 \pm 0,03$		
$^1\text{J H}^1\text{C}$ [Hz]		$210,5 \pm 0,5$		
^{19}F				
$\delta \text{CF}_3^{\text{b}}$ [ppm]	$55,8 \pm 0,2$	$56,3 \pm 0,2$	$57,0 \pm 0,2$	
δCF_2 [ppm]		$98,0 \pm 0,2$	$97,7 \pm 0,2$	$96,4 \pm 0,2^{\text{f}}$
$^2\text{J FH}$ [Hz]		$56,4 \pm 0,5$	$57,6 \pm 0,5$	$59,1 \pm 0,5$
$^4\text{J FF}$ [Hz]	$10,8^{\text{d}}$	$8,00 \pm 0,05^{\text{e}}$	$6,9 \pm 0,1$	
$^1\text{J FC}$ [Hz]	269^{d}			
^{13}C				
$\delta \text{C}(\text{CF}_3)^{\text{c}}$ [ppm]	$121,0 \pm 0,2$	$119,8 \pm 0,1$	$119,5 \pm 0,3$	
$\delta \text{C}(\text{CF}_2)$ [ppm]		$109,7 \pm 0,1$	$108,6 \pm 0,3$	$108,5 \pm 0,1$
$^1\text{J CF}_3$ [Hz]	$269,0 \pm 0,8$	$267,5 \pm 0,5$	$264,0 \pm 0,5$	
$^1\text{J CF}_2$ [Hz]		$254,1 \pm 0,5$	$250,2 \pm 0,5$	$247,0 \pm 0,5$
$^3\text{J CF}(\text{CNCF}_3)$ [Hz]		$2,04 \pm 0,20$		
$^3\text{J CF}(\text{CNCF}_2)$ [Hz]			$1,93 \pm 0,20$	$2,08 \pm 0,20$

^aGegen TMS. ^bIn CFCl_3 ; positives Vorzeichen Hochfeld gegen CFCl_3 . ^cGegen C_6D_6 , bezogen auf TMS. ^dRef. [7]; δCF_3 wird in [7] mit 59 [ppm] angegeben. ^e CF_3 - CF_2 H-Kopplung. ^fSpektrum von höherer Ordnung.

Massenspektren

Die Verbindungen I - IV wurden massenspektroskopisch durch Elektronenstoßionisation (EI) und chemische Ionisation (CI) mit Xenon, Methan und Isobutan als Reaktand-Gasen untersucht. Der Vergleich der CI(Xenon)- mit den EI-Spektren zeigt, daß bei den ersteren die Molekülionen dominieren, während bei den EI-Spektren das folgende intensive Muster der Fragmentierungsprodukte $I(n)^+$ beobachtet wird.



Bei der chemischen Ionisation mit CH_4 und $(CH_3)_3CH$ können die im Plasma befindlichen Sekundär- und Tertiärionen des Reaktandgases sowohl als Brønsted- wie auch als Lewis-Säuren reagieren. Letzterer Fall ist bei der CI-Messung von IV mit Isobutan realisiert. Die Protonierung von I - IV erfolgt sowohl mit CH_4 als auch $(CH_3)_3CH$; ihre Protonenaffinität [9] ist im Falle der chemischen Ionisation mit > 193 kcal/Mol anzusetzen. Die höhere Intensität der Quasimolekülionen $(M-H)^+$ beim Reaktandgas $CH(CH_3)_3$ im Vergleich zu CH_4 läßt sich mit der geringeren Überschußenergie beim Protonentransfer vom Reaktanden auf das Amin erklären (Tabelle 3).

TABELLE 3

Relative Intensitäten der Quasimolekülionen $(M-H)^+$,
bezogen auf $M^+ = 100$

C I-Reaktand	I	II	III	IV
CH_4	160	116	50	71
$(CH_3)_3CH$	756	800	500	338

Bei der chemischen Ionisation von I mit Isobutan fragmentiert das protonierte Molekülion sogar ohne Protonenverlust im ersten Schritt; nach zweimaliger Fluorabspaltung wird schließlich CF_2 eliminiert.

Tabelle 4 gibt exemplarisch für I und IV die Intensitäten der Fragmente $I(n)^+$, bezogen auf $M^+ = 1$, wieder.

TABELLE 4

Intensitäten der Fragmentierungsprodukte $I(n)^+$ bei der Elektronenstoß- und chemischen Ionisation von I und IV

	I			IV	
	EI^a	CI^a, CH_4	$CI^a, (CH_3)_3CH$	EI^b	$CI^b, (CH_3)_3CH$
$[(CH_3)_3C-M]^+$					0,8
$[M-H]^+$		1,6	7,6		3,4
M^+	1	1	1	1	1
$I(1)^+$	1,7	86	926	4,2	615
$I(2)^+$	0,3				
$I(3)^+$	4,4	103	953	3,3	69
$I(4)^+$			1,8	3,1	47
$I(5)^+$				0,8	36
$I(3)^+ -FCN$	10,6	143	80		
$[M-H]^+ -2F$			6,0		
$[M-H]^+ -2F -CF_2$		12,0			

^a Ionisationsenergie 250 eV. ^b Ionisationsenergie 125 eV.

DANK

Wir danken Herrn Dr. V. Wray, GBF, Stöckheim/Braunschweig, für die Aufnahme der ^{13}C -KMR-Spektren. Diese Arbeit wurde mit Hilfe von Mitteln des Ministeriums für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen gefördert. Für Sachspenden danken wir der Bayer AG sowie dem Verband der Chemischen Industrie.

LITERATUR

- 1 J.A. Gervasi, M. Brown und L.A. Bigelow, J. Amer. Chem. Soc., 78 (1956) 1679.
- 2 R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc., (1951) 102.
- 3 E.A. Kauck und J.H. Simons, USPat 2,616,927 (1952).
- 4 E.K.S. Liu und R.J. Lagow, J. Organometal. Chem., 145 (1978) 167.
- 5 H. Bürger, H. Niepel, G. Pawelke und H. Oberhammer, J. Mol. Structure, 54 (1979) 159.
- 6 R. Dresdner, J. Amer. Chem. Soc., 79 (1957) 69.
- 7 N. Muller und D.T. Carr, J. Phys. Chem., 67 (1963) 112.
- 8 H. Bürger, R. Eujen, H. Niepel und G. Pawelke, in Vorbereitung.
- 9 W.J. Richter und H. Schwarz, Angew. Chem., 90 (1978) 449.