

DIE UMSETZUNG VON FLUOROLEFINEN MIT DIÄTHANOLAMIN

Thomas Martini

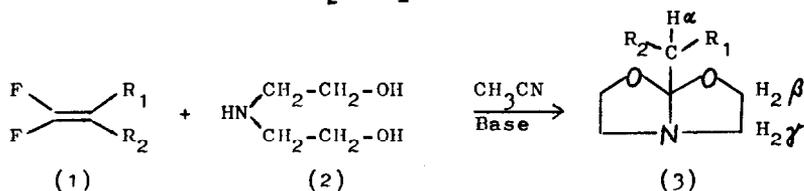
Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brüning

D-623 Frankfurt (Main) 80

(Received in Germany 9 August 1972; received in UK for publication 19 August 1972)

Bekanntlich lassen sich sekundäre aliphatische Amine an Tetrafluoräthylen, Trifluorchloräthylen, 1.1-Difluor-2.2-dichloräthylen, Hexafluorpropen oder Perfluorisobutylen unter Bildung von tertiären Aminen anlagern. Bei Aminüberschuß erfolgt Dehydrohalogenierung ¹⁾.

Wir fanden, daß Diäthanolamin mit den Fluorolefinen (1 a, b, c) zu 5-substituierten 1-Aza-4.6-dioxabicyclo [3.3.0] octanen (3) reagiert.

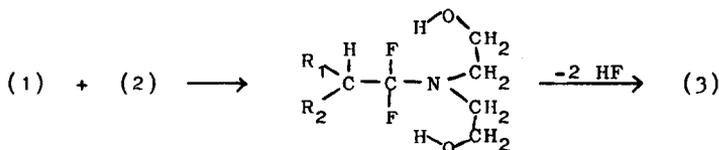


(1 a): R₁, R₂ = CF₃, F

(1 b): R₁, R₂ = F, Cl

(1 c): R₁ = R₂ = Cl

Es wird vermutet, daß primär ein nucleophiler Angriff des Stickstoffs an die Doppelbindung des Fluorolefins erfolgt. Unter dem Einfluß von Base, wobei unumgesetztes (2) die Basenfunktion übernehmen kann, spaltet sich HF ab, und intramolekulare Ketalisierung führt zum Amidacetal (3).



Die Umsetzung geht nicht mit Tetrachloräthylen. (2) läßt sich durch Diisopropanolamin ersetzen, jedoch erhält man hier ein Isomergemisch. Der Strukturbeweis der Verbindungen (3 a-c) geht eindeutig aus den spektroskopischen Daten (IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{19}\text{F-NMR}$), korrekten Analysen, sowie massenspektrometrisch bestimmten Molekulargewichten hervor.

IR: (3 a-c) keine OH-, C=O- oder C=C-Gruppierung

NMR²⁾: (3 a)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS)

H α : Dublett eines Quartetts zentriert um $\tau = 4.80$ (rel. Int. 1)

$$(J_{\text{CHF}} = 44 \text{ Hz}, J_{\text{CH-CF}_3} = 6.5 \text{ Hz})$$

H β, γ : Komplexes Signal zwischen $\tau = 5.87$ und 6.20 (rel. Int. 4)

bzw. zwischen $\tau = 6.43$ und 7.72 (rel. Int. 4)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , CFCl_3)

CF_3 : Doppeltes Dublett bei 75 ppm ($J_{\text{CF}_3\text{-CH}} = 6.5 \text{ Hz}$, $J_{\text{CF}_3\text{-CF}} = 11 \text{ Hz}$)

HCF: Dublett eines Quartetts bei 203 ppm

$$(J_{\text{CF-CF}_3} = 11 \text{ Hz}, J_{\text{CFH}} = 44 \text{ Hz})$$

(3 b)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS)

H α : Dublett zentriert um $\tau = 3.93$ (rel. Int. 1) ($J_{\text{CHF}} = 49 \text{ Hz}$)

H β, γ : Komplexes Signal zwischen $\tau = 5.65$ und 6.17 (rel. Int. 4)

bzw. zwischen $\tau = 6.28$ und 7.32 (rel. Int. 4)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , CFCl_3)

HCF: Dublett bei 146 ppm ($J_{\text{CFH}} = 49 \text{ Hz}$)

(3 c)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS)

H α : Singulett bei $\tau = 4.20$ (rel. Int. 1)

H β, γ : Komplexes Signal zwischen $\tau = 5.85$ und 6.25 (rel. Int. 4)

bzw. zwischen $\tau = 6.35$ und 7.20 (rel. Int. 4)

(3 c) 5-Dichlormethyl-4.6-dioxa-1-azabicyclo [3.3.0] octan

In einen 1 lt-Autoklaven kondensiert man zu einer Lösung aus 70 g (2) (0.667 Mol) in 170 ml CH_3CN 200 g 1.1-Difluor-2.2-dichloräthylen (1 c) (1.50 Mol) und schüttelt 4 h bei 120° . Nach dem Entfernen von überschüssigem (1 c) und Lösungsmittel destilliert man im Säbelkolben und erhält 55 g (3 c) (41.7 % d. Theorie bez. auf eingesetztes (2) Fp.: $60-61^\circ$.

Literatur

- 1) Houben-Weyl, Methoden der Org. Chemie 5/3, 298 (1962) und dort zitierte Literatur
- 2) Der Autor dankt Herrn Dr. Cavagna, Farbwerke Hoechst, für Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren.
- 3) Z. Arnold, M. Kornilov, Collect. czechoslov. chem. Comm. 29 (1964) Nr. 3, S. 645. [C.A. 60, 7909 (1964)]
- 4) R. Feinauer, W. Seeliger, Liebigs Ann. Chem. 698, 174 (1964)