

Received: May 20, 1986; accepted August 19, 1986

PRELIMINARY NOTE

Perfluoralkyl- und Fluorcarbonyl-Hydrazine

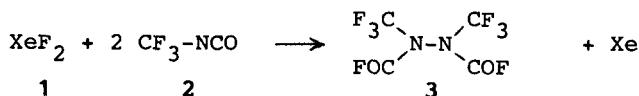
W. SUNDERMEYER* und M. WITZ

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1 (B.R.D.)

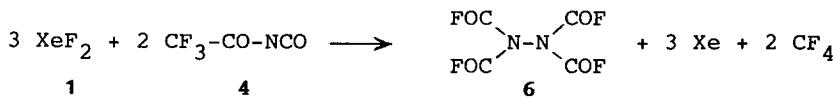
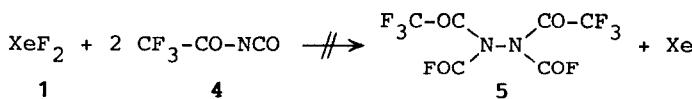
SUMMARY

A versatile method for the synthesis of fluorocarbonyl hydrazines by reaction of xenon difluoride and isocyanates is described together with the preparation of tetrakis(trifluoromethyl)hydrazine from perfluoroazapropene. Methoxycarbonyl substituted hydrazines could be obtained by reaction of fluorocarbonyl hydrazines and methanol.

Wir berichteten bereits [1] über die Umsetzung von Xenondifluorid (1) mit Trifluormethylisocyanat (2) zum N,N'-Bis-(fluorcarbonyl)-N,N'-bis(trifluormethyl)hydrazin (3), das auch auf anderem Wege erhalten werden konnte [2].



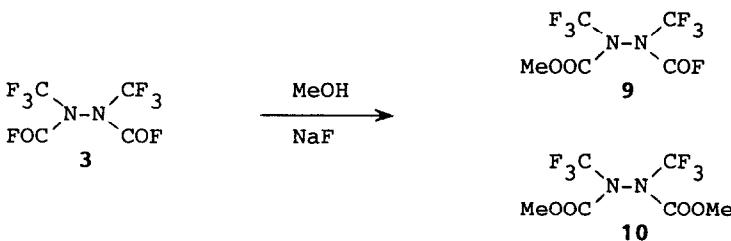
Auch weitere Hydrazinderivate konnten wir auf diese Weise sehr einfach darstellen. Bei der Umsetzung von Trifluoracetyl-isocyanat (4) mit Xenondifluorid (1) bildete sich statt des erwarteten N,N'-Bis(trifluoracetyl)-N,N'-bis(fluorcarbonyl)-hydrazins (5) in guter Ausbeute das Tetrakis(fluorcarbonyl)-hydrazin (6).



Bei der Umsetzung des Perfluorazapropens (7) mit Xenon-difluorid (1) entstand das Tetrakis(trifluormethyl)hydrazin (8).



Hydrazine mit Fluorcarbonylgruppen eignen sich als Edukte für weitere Umsetzungen. So konnte (3) mit Methanol verestert werden, wobei zum Abfangen des gebildeten Fluorwasserstoffs Natriumfluorid verwendet wurde. Es bildete sich ein Gemisch von N-Carboxymethyl-N'-fluorcarbonyl-N,N'-bis(trifluormethyl)-hydrazin (9) und N,N'-Bis(carboxymethyl)-N,N'-bis(trifluor-methyl)hydrazin (10).



Tetrakis(fluorcarbonyl)hydrazin (6)

2.5 g (1) und 1.5 g (4) wurden in einem 100 ml Bombenrohr aus Duranglas eingeschmolzen und 24 h auf 50° erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde durch Abpumpen bei -100° von Xenon und CF₄

befreit. Mittels GC-MS-Kopplung, IR- und ^{19}F -NMR-Spektroskopie konnte die Identität des Produktes mit dem auf anderem Wege [2] hergestellten (6) bestätigt werden. Die Ausbeute betrug gemäß GC 0.71 g (65%) (Silikongummi SE 30, 3% auf Chromosorb W 33, 50°).

Tetrakis(trifluormethyl)hydrazin (8)

1.7 g (10.0 mmol) (1) wurden in einem 100 ml Bombenrohr aus Duranglas vorgelegt, 2.7 g (20.3 mmol) (7) dazukondensiert, abgeschmolzen und fünf Tage bei Raumtemperatur geschüttelt. Die leicht flüchtigen Bestandteile wurden bei -78° auskondensiert. Die verbleibende Flüssigkeit ergab nach Umkondensieren 2.6 g (85%) gaschromatographisch reines (8) (getrennt auf Fluorsilikonöl FS 1265, 30% auf Chromosorb P-AW, 80-100 mesh, 60°), das mittels MS, IR- und ^{19}F -NMR-Spektroskopie identifiziert werden konnte [3].

N-Carboxymethyl-N'-fluorcarbonyl-N,N'-bis(trifluormethyl)-hydrazin (9) und N,N'-Bis(carboxymethyl)-N,N'-bis(trifluormethyl)hydrazin (10).

In einer 50 ml Kirsche wurden auf 1.2 g MeOH (37.4 mmol) und 4.0 g NaF (92.2 mmol) 4.72 g (18.2 mmol) (3) kondensiert. Nach dem Auftauen wurden die flüssigen Reaktionsprodukte auskondensiert. Die obere Phase (MeOH) wurde verworfen, während die untere Phase nach präparativer Gaschromatographie (Fluorsilikonöl FS 1265, 30% auf Chromosorb P-AW, 80-100 mesh, 150°) 1.2 g (24%) (9) und 1.7 g (33%) (10) ergab.

Beide Verbindungen sind farblose Flüssigkeiten; (9) ist schwach hydrolyseempfindlich, (10) dagegen nicht. Die beiden neuen Verbindungen können durch die nachstehenden Daten charakterisiert werden. Elementaranalysen: Beller, Theaterstr. 23, D-3400 Göttingen; NMR: FX90Q, JEOL (CDCl₃; TMS und CFCl₃ als int. Stand.); IR: 457, PERKIN-ELMER (Kapillarfilm); MS: CH7, VARIAN MAT (70 eV).

$\text{C}_5\text{H}_3\text{F}_7\text{N}_2\text{O}_3$ Ber. C 22.07 H 1.11 F 48.88 N 10.30%
(9) Gef. C 22.24 H 1.00 F 49.4 N 10.49%

$\text{C}_6\text{H}_6\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_4$ Ber. C 25.37 H 2.13 F 40.12 N 9.86%
(10) Gef. C 25.46 H 2.21 F 40.5 N 10.05%

(9): $^1\text{H-NMR}$: 4.0; $^{19}\text{F-NMR}$: -13.7 (COF, zwei Peaks angedeutet); -60.3 und -62.8 (CF_3); Koaleszenz beim Erwärmen; offensichtlich liegt gehinderte Rotation/Inversion vor.

(10): $^1\text{H-NMR}$: 3.9; $^{19}\text{F-NMR}$: -60.5 (breit).

IR von (9): 2975 (w), 1873 (vs), 1797 (s), 1448 (m), 1390 (w), 1290 (vs), 1198 (s), 1072 (m), 1041 (m), 1003 (w), 988 (m), 910 (w), 808 (w), 770 (w), 759 (sh), 751 (m), 734 (w), 727 (sh), 699 (m).

IR von (10): 2975 (m), 1787 (vs), 1449 (s), 1389 (w), 1295 (vs), 1186 (s), 1072 (s), 997 (m), 954 (w), 917 (w), 891 (w), 822 (m), 772 (m), 764 (sh), 739 (m), 727 (m).

MS von (9): 253 ($\text{M}^+ - \text{F}$) 1%, 241 ($\text{M}-\text{CH}_3\text{O}$) 8, 228 ($\text{M}-\text{CO}_2$) 3, 181 ($\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_6\text{N}_2$) 5, 153 ($\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_3$) 5, 97 ($\text{C}_2\text{F}_3\text{O}$) 7, 81 ($\text{CH}_3\text{F}_2\text{N}_2$) 34, 69 (CF_3) 55, 59 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$) 100, 47 (CFO) 13.

MS von (10): 253 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{O}$) 4%, 240 ($\text{M}-\text{CO}_2$) 2, 221 ($\text{M}-\text{F}-\text{CO}_2$) 5, 210 ($\text{C}_3\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$) 15, 127 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{F}_3\text{N}_2$) 14, 126 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{F}_3\text{N}_2$) 9, 81 ($\text{CH}_3\text{F}_2\text{N}_2$) 12, 69 (CF_3) 31, 59 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$) 100.

Herrn Dr. R. Geist danken wir für die massenspektrometrischen Messungen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Unterstützung mit Sachmitteln.

1 W. Lutz, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* 112 (1979) 2158.

2 G.H. Sprenger, J.M. Shreeve, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 1770.

3 J.A. Gervasi, M. Brown, L.A. Biegelow, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 1679.