

## FRITZ SEEL und KURT BALLREICH

## Über Cyanurfluorid

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Stuttgart  
(Eingegangen am 18. Oktober 1958)

Durch Umsetzen von Cyanurchlorid mit Kaliumfluorsulfinat konnte eine Flüssigkeit erhalten werden, die auf Grund ihrer Zusammensetzung, ihres Molekulargewichtes und ihres IR-Spektrums als Cyanurfluorid anzusprechen ist. Die Verbindung erwies sich identisch mit einem erstmals von KWASNIK<sup>1)</sup> dargestellten Produkt.

Anorganische und organische Verbindungen mit „anionaktivem“ Chlor können durch Kaliumfluorsulfinat,  $\text{KSO}_2\text{F}$ , in schonender und präparativ vorteilhafter Weise in die entsprechenden Fluorverbindungen übergeführt werden<sup>2)</sup>. Auf diese Weise ist es auch sehr bequem möglich, bei 130° Cyanurchlorid in Cyanurfluorid umzuwandeln, das erstmals von W. KWASNIK<sup>1)</sup> durch Einwirkung von gasförmigem Fluorwasserstoff auf Cyanurchlorid erhalten wurde. (Neuerdings wurde die Verbindung auch durch Umsetzung von Cyanurchlorid mit  $\text{SbF}_3\text{Cl}_2$  dargestellt<sup>3)</sup>.)

Zur Charakterisierung der Substanz wurde durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung auf kryoskopischem Wege und durch Dampfdichtemessung (vgl. Versuchsteil) zunächst die erwartete Molekularformel  $\text{C}_3\text{F}_3\text{N}_3$  bestätigt. Aus der graphisch gefundenen Beziehung

$$\log p = 8.442 - \frac{1940}{T} \pm 0.0085$$

für den Dampfdruck der flüssigen Verbindung im Temperaturbereich von 0 bis 70° ergeben sich der Siedepunkt 72.45° bei 760 Torr, die molare Verdampfungswärme 8.85 kcal/Mol und die molare Verdampfungsentropie 25.6 cal/Grad. (Gefundene und berechnete Werte von Dampfdrucken sind in Tab. 1 zusammengestellt.) Der Schmelzpunkt der zur Unterkühlung neigenden Substanz liegt bei -38°.

Nach W. KWASNIK<sup>1)</sup> liegen die Umwandlungspunkte des Cyanurfluorids bei -52° und +72.5°, nach A. F. MAXWELL, J. S. FRY und L. A. BIGELOW<sup>3)</sup> bei -38° und +74°. W. HÜCKEL<sup>4)</sup> erhielt durch Umsetzung von Quecksilber(II)-fluorid mit Jodcyan unter Druck eine bei 160° siedende Substanz, die als Cyanurfluorid angesehen wurde. Sicher handelt es sich hierbei nicht um das Trimer.

Im ultravioletten Teil des Spektrums absorbiert Cyanurfluorid im Bereich von 260–340 m $\mu$  (Maximum bei 289 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 0.727$ , Lsgm.  $\text{CCl}_4$ ,  $c = 0.1$ ), d. h. etwas längerwellig als Benzol. (Dies ist im Hinblick auf die Beschreibung durch zwei mesomere Grenzformeln mit Doppelbindungen von Interesse.)

1) Vgl. Naturforsch. Med. Dtschl. 1939–1946 (FIAT-Reviews) 23, 243 [1949].

2) Vgl. F. SEEL, H. JONAS, L. RIEHL und J. LANGER, Angew. Chem. 67, 32 [1955]; F. SEEL und L. RIEHL, Z. anorg. allg. Chem. 282, 293 [1955]; F. SEEL und J. LANGER, ebenda 295, 316 [1958]; F. SEEL und J. LANGER, Chem. Ber. 91, 2553 [1958].

3) A. F. MAXWELL, J. S. FRY und L. A. BIGELOW, J. Amer. chem. Soc. 80, 548 [1958].

4) Nachr. Akad. Wiss. Göttingen math.-physik. Kl. 1946, 36.

Das IR-Spektrum der gasförmigen Verbindung zeigt im Bereich von 800–2000/cm vier sehr starke Banden, die sich entsprechenden des 1.3.5-Trifluor-benzols<sup>5)</sup> zuordnen lassen. (Vgl. Tab. 2<sup>6)</sup>.)

Tab. 1. Dampfdruck des Cyanurfluorids in Torr in Abhängigkeit von der Temperatur

°C	<i>p</i> <sub>exp.</sub>	<i>p</i> <sub>ber.</sub>	°C	<i>p</i> <sub>exp.</sub>	<i>p</i> <sub>ber.</sub>
4.6	30.1	32.0	41.7	216.5	213.3
9.9	41.9	43.3	47.1	273.8	271.0
12.4	47.9	49.7	52.3	342.3	339.0
17.8	65.2	66.5	61.7	503.9	498.9
25.5	98.4	98.8	65.0	566.4	565.0
28.3	113.8	113.5	67.5	626.7	625.2
32.2	137.2	137.4	70.4	698.0	698.2
36.8	172.5	170.6			

Cyanurfluorid ist bei Raumtemperatur eine farblose Flüssigkeit mit beträchtlichem Dampfdruck. Sein Dampf reizt schon in großer Verdünnung die Schleimhäute stark. Durch Wasser wird es erst nach einigen Minuten mit rasch ansteigender Geschwindigkeit zersetzt. Alkalihydroxyd- und Säure-Lösungen (Erklärung der Autokatalyse) hydrolysieren wesentlich rascher als reines Wasser<sup>7)</sup>. Bei der sauren Hydrolyse scheidet sich schwerlösliche Cyanursäure ab.

Tab. 2. IR-Spektrum des gasförmigen Cyanurfluorids und des 1.3.5-Trifluor-benzols

Cyanurfluorid		Trifluorbenzol		Symmetrie- klasse	Zuordnung
Wellenzahl (cm <sup>-1</sup> )	Intensität	Wellenzahl (cm <sup>-1</sup> )	Intensität		
—	—	995	ss	E'	δ-CH
1085	ss	{ 1122 } { 1131 }	ss	E'	ν-Ring
1425	ss	1473	ss	E'	ν-CF
{ 1585 } { 1613 }	ss	{ 1618 } { 1631 }	ss	E'	ν-Ring

Für die Unterstützung dieser Arbeit durch Forschungsmittel danken wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und den FARBEN-FABRIKEN BAYER AG., Leverkusen.

<sup>5)</sup> Eine sehr vollständige Analyse des IR-Spektrums des symm. Trifluorbenzols verdanken wir I. R. NIELSEN, CH. LIANG und D. C. SMITH, *Discuss. Faraday Soc.* 9, 177 [1950].

<sup>6)</sup> Für die Ermöglichung der Aufnahme des IR-Spektrums von Cyanurfluorid und dessen Diskussion danken wir Herrn Prof. Dr. J. GOUBEAU und Herrn Dozent Dr. W. BUES.

<sup>7)</sup> Die Beschleunigung der Hydrolyse des Cyanurfluorids durch Fluorwasserstoff wurde bereits von KWASNIK<sup>1)</sup> bemerkt.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Unter einem gut wirkenden Rückflußkühler wurde eine Suspension von 200 g 80-proz. Kaliumfluorsulfinat ( $\sim 1.3$  Mol  $\text{KSO}_2\text{F}$ ) und 72 g ( $\sim 0.4$  Mol) Cyanurchlorid<sup>8)</sup> in 200 ccm *m*-Dichlorbenzol, das als hochsiedendes inertes Verdünnungsmittel (Sdp. 179°) zur Verfügung stand, bei Ausschluß von Feuchtigkeit erwärmt. Bis zu einer Badtemperatur von 120° trat keine Umsetzung ein; bei 130° konnte die nunmehr mit mäßiger Geschwindigkeit verlaufende Reaktion gut kontrolliert werden. Zur Vermeidung von Substanzverlusten erwies es sich als zweckmäßig, das freiwerdende Schwefeldioxyd in einem U-Rohr durch Kühlung mit Trockeneis/Äthanol-Gemisch zu kondensieren, da Cyanurfluorid bei Kühlwassertemperatur einen merklichen Dampfdruck besitzt (vgl. Tab. 1) und mit Schwefeldioxyd im Verhältnis der Partialdrucke flüchtig ist. Nach etwa 1 Stde. war die Umsetzung beendet. Das im Kondensat im wesentlichen enthaltene Schwefeldioxyd wurde langsam abdestilliert und der verbleibende Rest von 2–3 ccm in das Reaktionsgefäß zurückgegeben. Danach wurde der Rückflußkühler abgenommen und das Reaktionsgemisch über eine Widmerspirale abdestilliert. Bei 71° ging eine konstant siedende Fraktion über. Weitere Fraktionen konnten nicht isoliert werden. Nach 2maliger Rektifikation lag der Sdp. bei 72.4°/755 Torr. Es wurden so 34 g (65 % d. Th.) chlorfreies Cyanurfluorid erhalten.

$\text{C}_3\text{F}_3\text{N}_3$  (135.1) Ber. F 42.20 N 31.12 Gef. F\*) 42.21 N\*\*) 30.66

\*) als  $\text{CaF}_2$     \*\*) als  $\text{NH}_3$

Gef. Mol.-Gewichte: 133.2, 137.4 (kryoskop. in Benzol); 132.8, 132.0, 132.0 (Dampfdichte bei 52.2, 64.6, 80.1°).

Die Dampfdrucke wurden mittels eines „Isoteniskopes“ bestimmt, das ähnlich gebaut war wie die von A. STOCK<sup>9)</sup> angegebene Anordnung. Zur Dampfdichtebestimmung wurde an die Stelle des Verdampfungskölbchens des Isoteniskopes ein Kolben von etwa 200 ccm angeschlossen.

8) Cyanurchlorid wurde uns in dankenswerter Weise von der Fa. DEGUSSA, Frankfurt a. M., zur Verfügung gestellt.

9) Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 1002 [1917].