

Herbert W. Roesky und Horst H. Giere

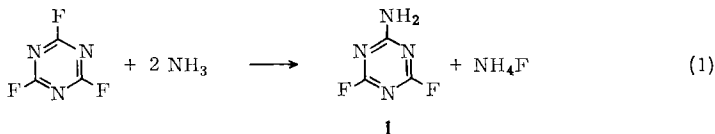
Substitutionsreaktionen am Cyanurfluorid¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 16. Januar 1969)

Das 4,6-Difluor-2-amino-*s*-triazin (**1**) läßt sich mit den Chlorphenylphosphoranen R_3PCl_2 , R_2PCl_3 und R_3PCl_2 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) zu den Phosphazoderivaten **2**, **4** und **5** umsetzen. Mit SOCl_2 reagiert **1** zum *N*-Sulfinyl-Derivat **6** und mit $\text{FSO}_2\text{N}=\text{C}=\text{O}$ zum Harnstoff **7**. Aus **7** und PCl_5 entsteht **8** mit der Seitenkette $-\text{NH}-\text{CCl}=\text{NSO}_2\text{F}$. Die Solvolyse von **3**²⁾ mit Ameisensäure ergibt **9**, mit FSO_3H **10**. ¹⁹F-, ¹H-NMR- und IR-Spektren werden mitgeteilt.

Im Rahmen unserer Untersuchungen an Aminen mit fluorierten Gruppen interessierten uns Umsetzungen des 4,6-Difluor-2-amino-*s*-triazins (**1**)^{2,3)}. Dieses entsteht aus Cyanurfluorid, hergestellt aus Cyanurchlorid durch Fluorierung mit Kaliumfluorosulfat oder mit Natriumfluorid⁴⁾, mit Ammoniak bei -80° in Diäthyläther.



Erstmalig wurde **1** nach Kober et al.⁵⁾ in einer ähnlichen Reaktion bei 0° dargestellt. Dieses Verfahren liefert keine eindeutigen Reaktionsprodukte. Im folgenden berichten wir über Substitutionsreaktionen an der NH_2 -Gruppe, die zum Ersatz eines oder beider Protonen durch funktionelle Reste führt.

Kürzlich haben wir die Synthese von $\text{C}_3\text{N}_3\text{F}_2\text{NPCl}_3$ (**3**) aus **1** und Phosphor-pentachlorid beschrieben²⁾. Ähnlich reagieren Chlorphenylphosphorane, z. B. zu **2**:

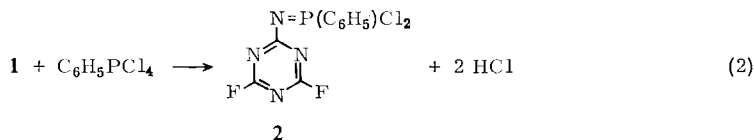
¹⁾ Phosphorverbindungen, XXIX. Mitteil. — XXVIII. Mitteil.: H. W. Roesky und L. F. Grimm, Chem. Ber. 102, 2319 (1969), vorstehend.

²⁾ H. W. Roesky und H. H. Giere, Inorg. nuclear Chem. Letters 4, 639 (1968).

³⁾ H. W. Roesky, Chem. Ber. 101, 3679 (1968).

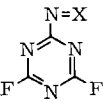
⁴⁾ F. Seel und K. Ballreich, Chem. Ber. 92, 344 (1959); C. W. Tullock und D. D. Coffman, J. org. Chemistry 25, 2016 (1960).

⁵⁾ E. Kober, H. Schroeder, R. F. W. Rätz, H. Ulrich und C. Grundmann, J. org. Chemistry 27, 2577 (1962).



Analog entstehen **4** und **5**. Die Umsetzungen werden in CCl_4 unter Rückfluß-Kochen durchgeführt. Die Verbindungen **2**, **4** und **5** sind farblose Festkörper, die sich durch Sublimation i. Vak. reinigen lassen. Die NH_2 -Gruppe in **1** ist nicht sehr basisch; die HCl -Abspaltung setzt langsam ein, so daß sehr lange Reaktionszeiten erforderlich sind. Die gemessenen physikalischen Daten der Phosphazo-Verbindungen werden in der Tab. zusammengefaßt.

N-Phosphoranylidene-Derivate von 4,6-Difluor-2-amino-*s*-triazin (**1**)

	X	Ausb. (%)	Schmp. (Sdp./Torr)	$\nu(\text{P}=\text{N})$ (cm^{-1})
	3 PCl_3	45 ²⁾	(72°/0.02)	1211
	2 $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$	60	149°	1201
	4 $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$	80	92–93°	1190
	5 $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	12	112–113°	1142

Im IR-Spektrum von **5** können wir die Bande bei $1142/\text{cm}$ der $\nu(\text{P}=\text{N})$ -Schwingung zuordnen. Nach *Bock* und *tom Dieck*⁶⁾ liegt der Erwartungsbereich für die $\text{P}=\text{N}$ -Valenzschwingung bei $1141\text{--}1373/\text{cm}$. In den Verbindungen **2**, **3** und **4** treten in diesem Bereich zwei intensitätsgleiche, starke Banden auf. Hierbei könnte es sich um eine Aufspaltung der $\text{P}=\text{N}$ -Schwingung handeln, die durch Fermi-Resonanz einer $\text{P}-\text{Cl}$ -Oberschwingung und der $\text{P}=\text{N}$ -Grundschiwingung verursacht wird. In der Tab. haben wir für **2**, **3** und **4** eine mittlere Wellenzahl für die $\text{P}=\text{N}$ -Schwingung angegeben.

Nach Untersuchungen von *Kresze* et al.⁷⁾ reagieren Amine mit Thionylchlorid unter HCl -Abspaltung zu *N*-Sulfinylverbindungen. Mit stark basischen Aminen verläuft die Reaktion sehr schnell, während in unserem Fall wieder relativ lange Reaktionszeiten erforderlich sind (Gleichung 3). **6** ist ein schwach gelber, kristalliner Festkörper, der sich aus dem Reaktionsgemisch durch Sublimation rein darstellen läßt. Mit Wasser reagiert **6** äußerst heftig unter SO_2 -Abspaltung.

Nach *Graf*⁸⁾ läßt sich Fluorsulfonylisocyanat mit organischen Aminen in exothermer Reaktion zu den Harnstoffderivaten umsetzen. Im Gegensatz dazu reagiert **1** erst

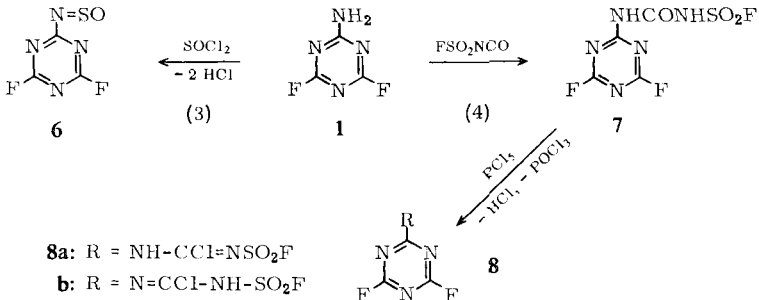
6) *H. Bock* und *H. tom Dieck*, *Z. Naturforsch.* **21b**, 739 (1966); *W. Wiegräbe* und *H. Bock*, *Chem. Ber.* **101**, 1414 (1968).

7) *G. Kresze* und *W. Wucherpfennig*, *Angew. Chem.* **79**, 109 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 149 (1967).

8) *R. Graf*, *Angew. Chem.* **80**, 179 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 172 (1968).

nach mehreren Tagen zu 7. Dieses läßt sich durch Sublimation i. Vak. gewinnen. Mit PCl_5 entsteht unter HCl - und Phosphoryltrichlorid-Abspaltung 8, wofür zwei isomere Strukturen (8a und 8b) möglich sind.

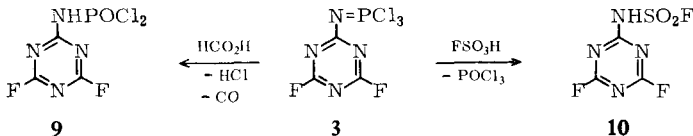
Das Proton kann am Stickstoff des Aminotriazins oder am Fluorsulfonylamino-Rest sitzen. Eine eindeutige Zuordnung konnte sowohl an Hand der ^1H - als auch der ^{19}F -NMR-Spektren nicht getroffen werden. Es wird keine Spinkopplung zwischen dem Fluor- und dem Wasserstoffatom beobachtet.



Trichlorphosphazo-Verbindungen lassen sich nach *Kirsanov* et al. mit Ameisensäure solvolytisch zersetzen⁹⁾. Bei dieser Reaktion wird formal ein Chloratom durch eine OH-Gruppe substituiert. Die Ausbildung der Phosphoryldichlorid-Anordnung (9) kann unter Wanderung des Protons vom Sauerstoff zum Stickstoff erklärt werden.

Eine ähnliche Umlagerung beobachtet man bei der Hydrolyse der Thiophosphorylhalogenide¹⁰⁾. Infolge von Überlagerung mit anderen Schwingungen konnte eine Zuordnung der $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingung im IR nicht getroffen werden. Verwendet man anstelle von Ameisensäure Fluorsulfonsäure, so erfolgt hierbei die Spaltung der $\text{P}=\text{N}$ -Bindung¹¹⁾ in 3 unter Bildung von 10.

Die zu 10 führende Reaktion verläuft bei Raumtemperatur stark exotherm ab. 10 ist eine viskose Flüssigkeit, die sich durch Destillation i. Vak. isolieren läßt.

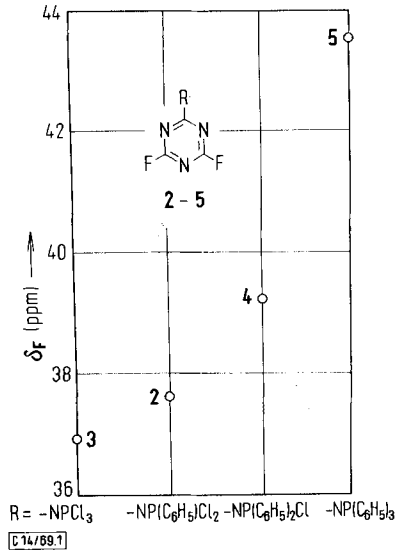


Die Abbild. zeigt die ^{19}F -NMR-Signallagen der Verbindungen 2–5 in Abhängigkeit vom Chlorierungsgrad. Der Ersatz eines Chloratoms in der PCl_3 -Gruppe durch einen Phenylrest bewirkt eine Verschiebung nach höheren Feldstärken. Danach werden die Fluoratome am Triazin-Ring durch Phenylgruppen stärker abgeschirmt als durch Chloratome.

⁹⁾ A. V. Kirsanov und J. N. Zhmurova, Z. obsc. Chim. (J. allg. Chem. russ.) **28**, 2478 (1958); C. A. **47**, 5836 (1953).

¹⁰⁾ H. W. Roesky, Chem. Ber. **100**, 950 (1967).

¹¹⁾ O. Glemser, H. W. Roesky und P. R. Heinze, Inorg. nuclear Chem. Letters **4**, 179 (1968); W. Haubold und M. Becke-Goehring, Z. anorg. allg. Chem. **352**, 113 (1967).



Chemische Verschiebungen δ_F der Verbindungen 2—5 in Abhängigkeit vom Chlorierungsgrad

Cyanurchlorid wurde uns dankenswerterweise von der Firma *Degussa* zur Verfügung gestellt.

Dem Direktor des Anorganisch-Chemischen Instituts, Herrn Prof. Dr. O. Glemser, danken wir für seine stete Förderung. Dem Herrn Bundesminister für wissenschaftliche Forschung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer trockenen Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die ^{19}F - und ^1H -NMR-Spektren sind mit dem Varian Gerät A 56-60 vermessen worden. Als äußerer Standard dienen CFCl_3 und $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$. Die IR-Spektren haben wir mit einem Leitz-Spektrographen aufgenommen, Flüssigkeiten in kapillarer Schichtdicke, Festsubstanzen mit Nujol als Einbettungsmittel zwischen KBR-Platten.

4.6-Difluor-2-amino-s-triazin (1): In einem 1-l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer leitet man langsam bei -80° in die Lösung von 1 Mol (134 g) Cyanurfluorid in 1.5 l Äther unter Rühren 2 Mol (34 g) NH_3 ein. Nach Beendigung der Umsetzung läßt man auf Raumtemp. erwärmen, filtriert NH_4F ab und saugt den Äther i. Wasserstrahlvak. in eine Kondensationsfalle von der klaren Lösung ab. Es bleibt ein farbloser Festkörper zurück, der sich bei 0.01 Torr und $95-100^\circ$ sublimieren läßt. Ausb. 20 g (22%), Schmp. $\sim 220^\circ$.

Allgemeine Versuchsbeschreibung für die Darstellung der Verbindungen 2, 4 und 5: Äquimolare Mengen von I und den entsprechenden Chlorphenylphosphoranen werden in 300 ccm CCl_4 2—3 Tage lang unter Rückfluß gekocht, bis die HCl-Abspaltung beendet ist. Danach wird das CCl_4 abgesaugt und der Rückstand i. Vak. sublimiert.

4.6-Difluor-2-[dichlor-phenyl-phosphoranylidenamino]-s-triazin (2): Aus 0.135 Mol *Tetrachlor-phenylphosphoran*, Ausb. 25 g (60%), Schmp. 149°.

$C_9H_5Cl_2F_2N_4P$ (309.1) Ber. C 35.23 H 1.63 Cl 22.95 F 12.30 N 18.15 P 10.01
Gef. C 35.4 H 1.8 Cl 22.8 F 12.2 N 18.1 P 9.7

IR: 1610 sst, 1578 m, 1500 sst, 1446 m, 1390 sst, 1223 st, 1180 st, 1165 m, 1112 st, 1065 st, 997 m, 962 s, 947 m, 812 st, 757 st, 738 st, 685 st, 619 st, 605 s, 576 m, 559 sst, 508 st, 465/cm st.

1H -NMR (88°, CH_3CN): $\delta_H = -7.72$ ppm, ^{19}F -NMR (in Substanz bei 180°): $\delta_F = 37.6$ ppm.

4.6-Difluor-2-[chlor-diphenyl-phosphoranylidenamino]-s-triazin (4): Aus 0.10 Mol *Trichlor-diphenylphosphoran*, Ausb. 25 g (80%), Schmp. 92–93°.

$C_{15}H_{10}ClF_2N_4P$ (350.7) Ber. C 51.4 H 2.88 Cl 10.10 F 10.81 N 16.0 P 8.84
Gef. C 51.0 H 2.88 Cl 10.8 F 11.8 N 15.8 P 8.8

IR: 1618 sst, 1490 sst, 1470 sst, 1445 m, 1380 sst, 1214 m, 1165 st, 1122 m, 1109 s, 1063 st, 997 s, 938 m, 864 s, 812 st, 751 m, 730 m, 705 m, 685 m, 618 m, 608 s, 580 s, 543 st, 510 st, 477/cm s.

1H -NMR (110°, in Substanz): $\delta_H = -7.56$ ppm, ^{19}F -NMR (100°, in Substanz): $\delta_F = 39.2$ ppm.

4.6-Difluor-2-triphenylphosphoranylidenamino-s-triazin (5): Aus 0.15 Mol *Dichlortriphenylphosphoran*, Ausb. 7.0 g (12%), Schmp. 112–113°.

$C_{21}H_{15}F_2N_4P$ (392.4) Ber. C 64.28 H 3.86 F 9.68 N 14.28 P 7.90
Gef. C 62.3 H 4.04 F 9.4 N 14.1 P 7.8

IR: 1610 st, 1590 m, 1510 sst, 1490 sst, 1462 sst, 1380 sst, 1296 s, 1210 s, 1142 st, 1112 st, 1058 m, 980 m, 963 s, 909 m, 810 st, 758 s, 733 m, 723 m, 691 m, 522/cm s.

1H -NMR (180°, in Substanz): $\delta_H = -7.65$ ppm, ^{19}F -NMR (Aceton): $\delta_F = 43.5$ ppm.

4.6-Difluor-2-sulfinylamino-s-triazin (6): 0.114 Mol (15 g) **1** werden mit einem großen Überschuß von $SOCl_2$ (100 g) 4 Tage unter Rückfluß erhitzt. Nach Beendigung der HCl -Abspaltung wird das überschüssige $SOCl_2$ i. Wasserstrahlvak. abgezogen und der flüssige, gelborangefarbene Rückstand bei 0.01 Torr und 50–60° destilliert. Im Kühler scheidet sich dabei ein festes Produkt ab, welches sich durch Sublimation bei 0.01 Torr und 50° reinigen ließ. Ausb. ~1 g (5%), Schmp. 51–52°.

$C_3F_2N_4OS$ (178.1) Ber. C 20.2 F 21.45 N 31.43 S 18.0
Gef. C 20.1 F 21.8 N 31.5 S 17.8

IR: 1605 sst, 1480 sst, 1390 sst, 1250 st, 1165 st, 1090 st, 955 m, 827 sst, 766 m, 675 s, 653 s, 616 s, 581 m, 480/cm st.

^{19}F -NMR (CH_3CN): $\delta_F = 35.7$ ppm.

N-Fluorsulfonyl-*N'*-[4.6-difluor-s-triazinyl-(2)]-harnstoff (7): 0.114 Mol (15 g) **1** werden mit 0.2 Mol (25 g) FSO_2NCO 5 Tage unter Rückfluß gekocht. Danach wird das überschüss. FSO_2NCO abgezogen und der farblose Rückstand bei 0.01 Torr und 150–155° sublimiert. Ausb. 18 g (62%), Schmp. 153–154°.

$C_4H_2F_3N_5O_3S$ (257.2) Ber. C 18.70 H 0.78 F 22.18 N 27.22 S 12.45
Gef. C 18.6 H 0.94 F 22.3 N 27.3 S 12.5

IR: 3160 m, 1762 st, 1620 sst, 1592 st, 1538 s, 1460 sst, 1420 sst, 1394 sst, 1234 s, 1177 m, 1124 m, 1079 s, 1008 s, 990 m, 920 m, 823 m, 809 st, 787 s, 770 s, 605 m, 587 st, 528 s, 510 m, 483/cm s.

1H -NMR (CH_3CN): $\delta_{NHSO_2F} = -11.48$, $\delta_{NH} = -9.6$ ppm, ^{19}F -NMR (CH_3CN): $\delta_{C-F} = 35.6$, $\delta_{S-F} = -52.5$ ppm.

4.6-Difluor-2-[N-(chlor-fluorsulfonylimino-methyl)-amino]-s-triazin (**8**): 0.033 Mol (9.0 g) **7** werden mit 0.033 Mol (6.85 g) PCl_5 in 100 ccm CCl_4 2 Std. unter Rückfluß gekocht. Danach wird das CCl_4 abgezogen und der farblose Rückstand bei 0.01 Torr und 130° sublimiert. Ausb. 5.3 g (55%), Schmp. $145-146^\circ$.

$C_4HClF_3N_5O_2S$ (275.6) Ber. C 17.45 H 0.36 Cl 12.9 F 20.7 N 25.45 S 11.65
Gef. C 71.1 H 0.4 Cl 13.1 F 20.7 N 25.3 S 11.6

IR: 3080 m, 1630 st, 1575 sst, 1524 st, 1468 st, 1408 sst, 1379 st, 1274 s, 1255 s, 1224 m, 1200 st, 1096 m, 1060 m, 940 st, 813 st, 807 st, 785 m, 742 s, 734 s, 700 m, 600 m, 587 s, 578 s, 511 s, 472 s, 458/cm s.

1H -NMR (CH_3CN): $\delta_H = -10.6$ ppm, ^{19}F -NMR (CH_3CN): $\delta_{C-F} = 36.0$, $\delta_{S-F} = 53.4$ ppm.

4.6-Difluor-2-dichlorphosphorylamino-s-triazin (**9**): Zu 0.066 Mol (17.6 g) **3** läßt man unter Rühren 0.066 Mol (3.04 g) HCO_2H tropfen, gibt 50 ccm CCl_4 zu und rührt so lange, bis keine HCl -Abspaltung mehr stattfindet. Das CCl_4 wird abgesaugt und der farblose Festkörper bei 0.01 Torr und 155° sublimiert. Ausb. 5.0 g (31%), Schmp. 128° .

$C_3HCl_2F_2N_4OP$ (249.0) Ber. C 14.48 H 0.40 Cl 28.46 F 15.27 N 22.56 P 12.40
Gef. C 14.3 H 0.5 Cl 28.3 F 15.1 N 22.6 P 12.2

IR: 3030 st, 1626 sst, 1590 sst, 1570 st, 1498 st, 1445 sst, 1412 sst, 1290 m, 1258 sst, 1105 st, 1080 st, 971 s, 897 m, 873 s, 811 sst, 742 s, 718 s, 610 st, 597 st, 575 st, 542 st, 457/cm s.

1H -NMR (CD_3CN): $\delta_H = -9.55$ ppm, ^{19}F -NMR (CD_3CN): $\delta_F = 37.2$ ppm.

4.6-Difluor-2-fluorsulfonylamino-s-triazin (**10**): Zu 0.075 Mol (20 g) **3** werden unter kräftigem Rühren 0.075 Mol (7.9 g) FSO_3H getropft. Da die Reaktion stark exotherm ist, wird mit einem Wasserbad gekühlt. Nach Beendigung der Reaktion wird das entstandene $POCl_3$ i. Wasserstrahlvak. abgesaugt und das Produkt bei 0.01 Torr und 100° destilliert. Ausb. 9.0 g (56%).

$C_3HF_3N_4O_2S$ (214.1) Ber. C 16.84 H 0.47 F 26.6 N 26.15 S 14.95
Gef. C 15.8 H 0.48 F 26.8 N 25.4 S 15.0

IR: 3210 m, 1600 sst, 1510 st, 1460 sst, 1420 sst, 1345 m, 1232 m, 1216 sst, 1098 st, 1080 sst, 909 st, 813 sst, 755 s, 622 st, 577 s, 554 m, 523 s, 467/cm s.

1H -NMR (CH_3CN): $\delta_H = -11.5$ ppm, ^{19}F -NMR (CH_3CN): $\delta_{C-F} = 36.3$, $\delta_{S-F} = -49.1$ ppm.

[14/69]