

Chem. Ber. **118**, 4459–4472 (1985)

Synthese und Eigenschaften von *N,N*-Dihalogen-1,1-difluoraminen $R-CF_2-NXX'$

Martin Geisel, Alfred Waterfeld und Rüdiger Mews*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 6. Februar 1985

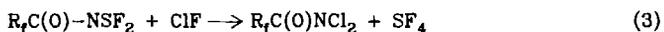
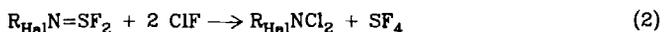
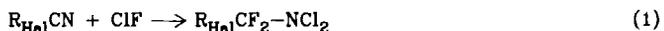
Aus der Umsetzung der Nitrile $X-CN$ (**1a–4a**, $X = Cl, CF_3, CCl_3, CH_3$) mit Chlor und Brom lassen sich die *N,N*-Dihalogen-1,1-difluoramine $R-CF_2-NX_2$ ($R = F, CF_3, CCl_3, CH_3$; **1d–4d**: $X = Cl$, **1e–4e**: $X = Br$) in hohen Ausbeuten darstellen. Synthesewege zu den nicht in reiner Form isolierten Bromchloraminen RCF_2NBrCl (**1g–4g**) werden aufgezeigt. Im Falle der Ethylverbindungen lassen sich durch Wahl der Stöchiometrie die Imine $RCF=NX$ (**2b–4b**: $X = Cl$; **2c–4c**: $X = Br$) erzeugen. Sowohl Thermolyse als auch Photolyse der Amine führt zu den Diazenen $(R-CF_2-N=)_2$ (**1f–4f**).

Synthesis and Properties of *N,N*-Dihalo-1,1-difluoroamines $R-CF_2-NXX'$

The nitriles $X-CN$ (**1a–4a**, $X = Cl, CF_3, CCl_3, CH_3$) react with chlorine and bromine to form *N,N*-dihalo-1,1-difluoroamines $R-CF_2-NX_2$ ($R = F, CF_3, CCl_3, CH_3$; **1d–4d**: $X = Cl$; **1e–4e**: $X = Br$) in high yields. Routes are shown for the synthesis of bromochloroamines RCF_2NBrCl (**1g–4g**), which could not be isolated in pure state. For the ethyl derivatives the imines $R-CF=NX$ (**2b–4b**: $X = Cl$; **2c–4c**: $X = Br$) were obtained in good yields by using the appropriate stoichiometry. Both thermolysis and photolysis of the amines give the diazenes $(R-CF_2-N=)_2$ (**1f–4f**).

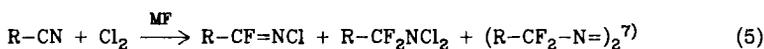
N,N-Dihalogenamine und *N*-Halogenimine (Halogen = Chlor oder Brom) besitzen aufgrund der Labilität der Stickstoff-Halogenbindung große Bedeutung für die präparative Chemie¹⁾. Einen Überblick über Darstellung und Eigenschaften der bisher bekannten Perhalogenalkyl-*N*-Halogenverbindungen gibt ein kürzlich erschienener Gmelin-Band¹⁾.

Die *N*-Fluorverbindungen können durch Umsetzung bestimmter Vorstufen mit elementarem Fluor oder über Tetrafluorhydrazin gewonnen werden¹⁾. Die Darstellung von *N*-Chlorverbindungen gelingt durch Addition des sehr reaktiven Chlormonofluorids an die Nitrilgruppe gemäß (1)^{2,3)}. Diese Reaktion, die schon bei tiefen Temperaturen einsetzt, kann sehr heftig verlaufen. Die beschriebenen Ansätze bewegen sich daher im Bereich weniger Millimol. Ähnlich geringe Mengen sind nach (2) durch Spaltung der SN-Doppelbindung in Schwefeldifluorimidinen synthetisiert worden^{4,5)}.



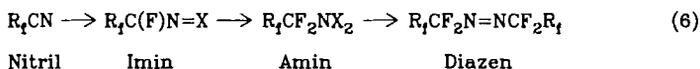
Dieser Weg ist aber nur in Ausnahmefällen sinnvoll, da die eingesetzten Schwefeldifluoridimide $R_{Hal}CF_2N=SF_2$ aus den entsprechenden Nitrilen und Schwefeltetrafluorid hergestellt werden müssen. Bedeutung besitzt dieses Verfahren jedoch zur Synthese der Acylverbindungen $R_{Hal}C(O)NCl_2$, die auf anderem Wege nicht erhalten wurden⁵⁾ (Gl. 3).

Eine einfache Methode zur Darstellung des Trichlormethanimins ist bekannt (Gl. 4)⁶⁾. Diese durch Aktivkohle katalysierte Reaktion läuft als Konkurrenzreaktion zur Trimerisierung ab, die durch die Anwesenheit von Lewis-Säuren begünstigt wird. Die Umsetzung bleibt auf der Stufe des Imins stehen und ist nicht auf andere Nitrile übertragbar.



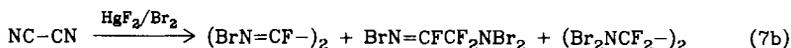
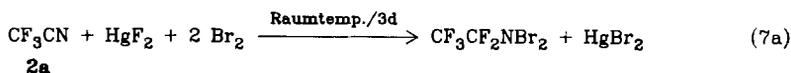
Die Reaktionen der Nitrile mit Halogenen in Gegenwart von Metallfluoriden wurden von *Tullock, Chambers* und *Stacey* für Temperaturen von 50 bis 200°C beschrieben^{7,27,30,33)}. Hauptziel dieser Untersuchungen war die Synthese der Diazene $R_1-N=N-R_2$. Neben den thermisch sehr stabilen *N*-Chloriminen $R_1C(F)=NCl$ wurden in einigen Fällen auch die *N,N*-Dichloramine R_1NCl_2 in geringen Ausbeuten isoliert^{7,27,30,33)}. Bei der Verwendung von Brom an Stelle von Chlor in Reaktion (5) fanden die Autoren neben den Diazenen lediglich Spuren der thermisch stabilen *N*-Bromimine⁷⁾.

Die gefundenen Umsetzungsprodukte lassen sich durch die folgende Reaktionssequenz erklären: Stufenweise Halogenfluorid-Addition vom Nitril über das Imin zum Amin, das dann unter Bildung des Diazens zerfallen kann.



Die Amine können unter den drastischen Bedingungen der Reaktion (5) nur in Ausnahmefällen beobachtet werden, da sie die geringste Stabilität der drei Produkte besitzen. Sie zerfallen unter Bildung von Diazenen und Halogen.

Während perhalogenierte Acyl-^{8,9)} und Alkyl-^{10,11)} *N,N*-dichloramine zu Beginn unserer Arbeiten bekannt waren, lagen keinerlei Hinweise auf (Perhalogenalkyl)-dibromamine vor. Wie von uns bereits kurz mitgeteilt, lassen sich durch bestimmte Wahl der Reaktionsbedingungen in (5) die bis dahin unbekanntenen (Perhalogenalkyl)dibromamine isolieren. Die in (6) angenommene Reaktionssequenz konnte bestätigt werden¹²⁻¹⁴⁾.



Über ähnliche Ergebnisse erschien vor kurzem eine Mitteilung von *Zheng* und *Des Marteau*¹⁵⁾ (Gl. 8). Ursprüngliche Berichte, daß bei CsF-assistierten Versuchen zur Darstellung von *N*-Brom-Verbindungen lediglich die Diazene entstehen^{16,17)}, sind darauf zurückzuführen, daß die extreme Lichtempfindlichkeit der entstehenden *N,N*-Dibromamine nicht beachtet wurde.

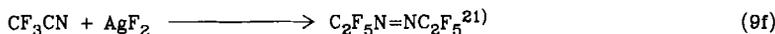
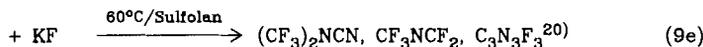
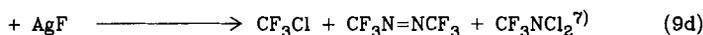
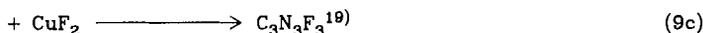
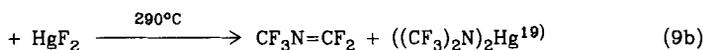
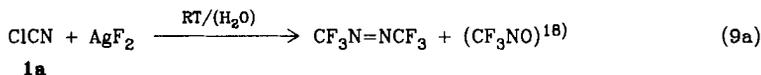
Im folgenden wird die Methode der Metallfluorid-assistierten Halogenaddition an die CN-Dreifachbindung diskutiert und die Addition von Chlor und Brom an die Nitrile $X-CN$ ($X = Cl, CF_3, CCl_3, CH_3$) in Gegenwart von HgF_2 durchgeführt. Ein Teil der dargestellten Verbindungen ist bereits bekannt; die hier beschriebene Methode ist den Literatursynthesen in bezug auf Durchführbarkeit, Ansatzgröße und Ausbeuten überlegen.

Ergebnisse und Diskussion

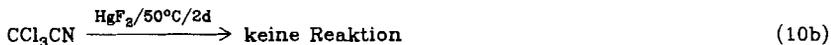
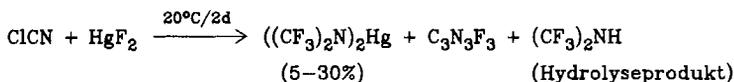
A. Allgemeine Betrachtungen zur Metallfluorid-assistierten Addition an CN-Mehrfachbindungen

Für eine optimale Reaktionsführung ist es notwendig, das Verhalten der Metallfluoride einerseits und das der Halogene andererseits gegenüber den Nitrilen zu kennen.

Einige Umsetzungen von Nitrilen mit Metallfluoriden sind beschrieben, meist mit dem leicht erhältlichen Chlorcyan (**1a**). Die Ergebnisse mit diesem einfachen Nitril können beispielhaft zur Verdeutlichung der Mechanismen dienen, die bei der Umsetzung der perhalogenierten Nitrile ablaufen.



Die Aufstellung dieser Reaktionen macht deutlich, wie sehr die Art der Produkte von den Metallfluoriden abhängt. Wenn eine Reaktion eintritt, wird mit allen Fluoriden das Chlor des Chlorcyans gegen Fluor ausgetauscht. Mit dem stark oxidierenden Silberdifluorid bildet sich das stabile Diazen, während mit schwachen Fluorierungsmitteln wie Kupferdifluorid nur ein Chlor-Fluoraustausch erreicht und als einziges Produkt das Trifluortriazin gefunden wird. Eine Mittelstellung in der Reaktivität nimmt Quecksilberdifluorid ein, das zum Chlor-Fluoraustausch und zur Bildung von sehr reaktiven „Organometallverbindungen“ führt. Auffällig ist hier die teilweise Spaltung der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung, die auch bei Reaktion (9e) beobachtet wurde. Der Mechanismus dieser Umsetzung ist ungeklärt. Unseren Beobachtungen nach findet Reaktion (9b) bereits bei Raumtemperatur statt, während CF_3CN und CCl_3CN gegen HgF_2 stabil sind.



Der zweite Teilaspekt der Metallfluorid-assistierten Reaktion ist die direkte Umsetzung der Nitrile mit Chlor und Brom. Chlor läßt sich mit Hilfe von Aktivkohle als Katalysator an Chlorcyan zum Imin anlagern⁶⁾, wie vorher erwähnt. Eine Erweiterung der Reaktion auf Trifluoracetonitril ist nicht bekannt. Von Brom ist eine solche Addition an Nitrile nicht beschrieben.

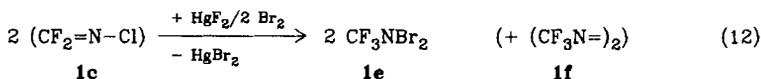
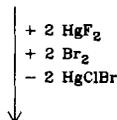
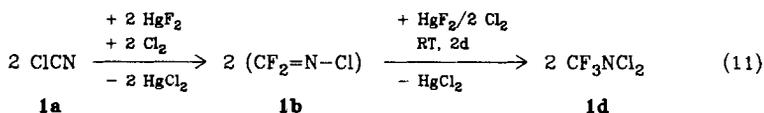
Als Primärschritt der Metallfluorid-assistierten Halogenaddition an Nitrile ist die Addition der Metallfluoride an das CN-System anzusehen. Die dadurch erzeugten anionischen Zwischenstufen werden leicht durch Halogene oxidiert. Durch den Einsatz von Metallfluoriden zusammen mit Halogen wird die Aktivierungsenergie für die Reaktionen stark herabgesetzt.

Für unsere Untersuchungen wurde Quecksilberdifluorid zur Aktivierung ausgewählt, da es sich in Vorversuchen zeigte, daß es bereits bei sehr milden Bedingungen (unterhalb Raumtemp.) eine Umsetzung bewirkt. HgF_2 ist einfach und gefahrlos aus dem Chlorid und elementarem Fluor zugänglich. Die Reaktionsrückstände können leicht wieder auffluoriert werden, so daß keine Abfallprobleme mit Schwermetallsalzen entstehen.

Silberdifluorid besitzt dagegen eine zu große Oxidationskraft und erzeugt deshalb überwiegend Diazene. Caesiumfluorid ist für einen präparativen Einsatz nicht gut geeignet, da es schwerer in einer reproduzierbaren Qualität herzustellen ist. Es erfordert drastischere Reaktionsbedingungen und kann nur auf komplizierterem Wege aufgearbeitet werden.

B. 1. Umsetzungen mit Chlorcyan (1a)

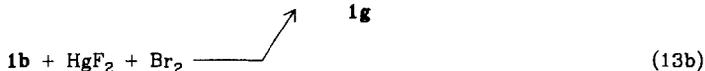
Bei den Umsetzungen von **1a** mit HgF_2 und Chlor tritt fast immer neben der ClF-Addition an die CN-Bindung Chlor-Fluor-Austausch am α -C-Atom ein. *N,N*-



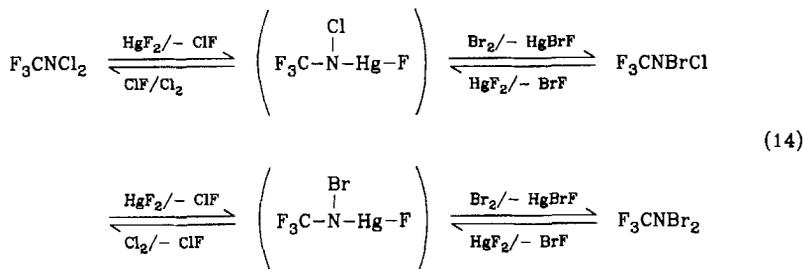
Dichlor-1,1,1-trifluormethanamin (**1d**) entsteht in etwa 90proz. Ausbeute als einziges flüchtiges Produkt.

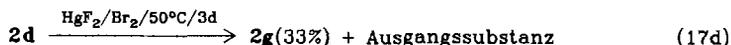
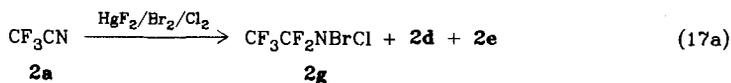
Die Reaktionszeit beträgt 1–2 Tage, die Reaktionstemperatur kann zwischen 0 und 80°C variiert werden. Erst oberhalb von 100°C bildet sich das Diazen **1f** in größeren Mengen. Das als Zwischenstufe angenommene **1b** wurde bei der Reaktion (11) – auch bei Verwendung eines großen Überschusses an **1a** – nicht nachgewiesen²². Auf anderem Wege dargestelltes **1b** (s. Gl. (22)) setzt sich bei Raumtemperatur quantitativ zu **1d** um. Das Dibromid **1e** läßt sich unter den gleichen Bedingungen in etwa 85proz. Ausbeute gewinnen, als Nebenprodukte treten das Diazen **1f** und Spuren **1d** auf. Schon bei normalem Tageslicht zerfällt **1e** zu **1f** und Br_2 , die Verbindung kann jedoch durch fraktionierende Kondensation bei –60°C im Vakuum analysenrein gewonnen werden.

Wird bei (12) frisch dargestelltes HgF_2 eingesetzt, so wird neben **1e** auch CF_3NBrCl (**1g**) in beträchtlichen Mengen isoliert. Dessen Entstehung läßt sich dadurch erklären, daß intermediär freies Chlor auftritt.



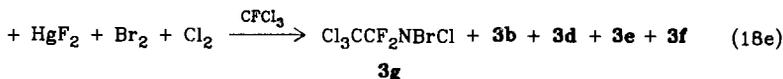
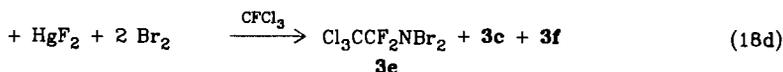
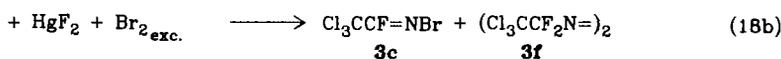
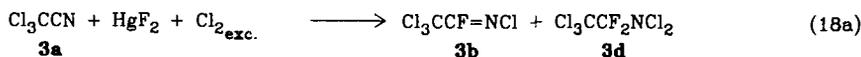
Gezielter ist **1g** gemäß (13a) darstellbar, die besten Ausbeuten an **1g** werden erzielt, wenn das Verhältnis $Cl_2:Br_2 < 1:3$ gewählt wird. Alle drei möglichen Dihalogenamine werden auch nach (13b) erhalten. Die Bildung des Dichlor- (**1d**) und Dibromamins (**1e**) erfolgt nicht durch Dismutierung von **1g** gemäß (13c), für den Cl-Br-Austausch am Stickstoff ist die Anwesenheit von HgF_2 notwendig. So läßt sich nach (13d) **1d** in 33proz. Ausbeute in das Bromchloramin **1g** umwandeln. Dieser Austausch verläuft wahrscheinlich über Zwischenstufen, wie sie in (14) formuliert sind. Primärschritt wird ein nucleophiler Angriff eines Fluorids auf das positiv polarisierte Halogen der $\delta^+X-\overset{\delta}{N}-X^{\delta+}$ -Gruppe sein.





B. 3. Reaktionen mit Trichloracetonitril (**3a**)

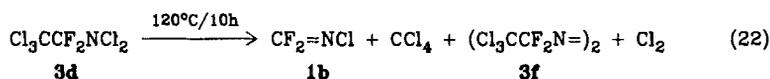
Über die HgF_2 -assistierten Halogen-Additionen an **3a** lassen sich alle erwarteten *N*-Chlor- und *N*-Brom-Derivate darstellen, die CCl_3 -Gruppe wird praktisch nicht angegriffen.



Bei der direkten Umsetzung von **3a** gemäß (18a) bzw. (18b) sind die Imine **3b** und **c** in hohen Ausbeuten zu isolieren; die Folgereaktion zu den Aminen wird durch ihre geringe Flüchtigkeit stark verlangsamt. Bei Verwendung von $CFCl_3$ als Lösungsmittel ist auch das Dibromamin **3e** gut zugänglich. Die geringe Flüchtigkeit der Produkte, besonders von **3e** und **f**, erschwert ihre quantitative Isolierung.

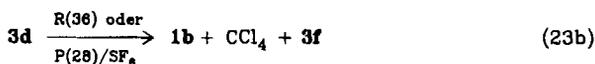
Bei der Darstellung des gemischt-halogenierten Amins **3g** aus dem Nitril **3a** oder den Iminen **3b** oder **c** werden erwartungsgemäß nur Gemische der drei möglichen Amine **3d**, **e** und **g** erhalten. Im Unterschied zu Chlorcyan befindet sich das Chlor in **3a** in β -Position zum Stickstoff. Diese Stellung ist nicht mehr aktiviert, und es tritt keine nucleophile Substitution ein. Ein Chlor-Fluor-Austausch wie bei den Reaktionen mit Chlorcyan wurde nur in sehr geringem Maß bei den Umsetzungen mit Chlor beobachtet. $ClCF_2CF_2NCl_2$ (**3h**) konnte ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Es trat in maximal 2% der **3d**-Konzentration auf. Bei der Umsetzung mit Brom ließ sich kein Chlor-Fluor-Austausch beobachten.

2d, **2g** und **2e** in einem NMR-Röhrchen dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, so ist bereits nach 1 h kein **2e** nachzuweisen, **2g** hat sich in 2.5 h zum Diazen umgesetzt, und **2d** ist auch noch nach 6 h in geringer Menge vorhanden. Besonders photolyseempfindlich sind die Perfluoralkyl-Derivate, die Zersetzung der CCl_3CF_2 - bzw. CH_3CF_2 -Amine erfordert drastischere Bedingungen. Bei Lichtausschluß sind sogar die *N,N*-Dibromamine so stabil, daß sie kurzzeitig bis zu ihrem Siedepunkt erhitzt werden können, ohne daß eine merkliche Zersetzung eintritt. Bei längerem Erwärmen auf $>80^\circ C$ werden die Amine überwiegend in die Diazene übergeführt, jedoch in 10–30proz. Ausbeute wird auch die Bildung von Iminen beobachtet. Iminbildung wird besonders durch gute Abgangsgruppen am α -C-Atom begünstigt.



Während **1b** auf diesem Wege in Ausbeuten bis zu 73% isoliert werden kann, wird kein Hinweis auf das entsprechende *N*-Bromimin $CF_2=NBr^{24)}$ (**1c**) gefunden. Als Thermolyseprodukte von **3e** bilden sich **3c** und **3f**.

Die gleichen Ergebnisse wie das direkte Erhitzen liefert die Bestrahlung der Amine durch einen CO_2 -cw-Laser. Sowohl die direkte Einstrahlung als auch die SF_6 -sensibilisierten Umsetzungen ergeben keinen Vorteil gegenüber der normalen Pyrolyse, z. B. (23a, b).



Nachteilig bei dieser LPHP (Laser Powered Homogeneous Pyrolysis)²⁵⁾ ist, daß nur geringe Substanzmengen umgesetzt werden können. Als präparative Methode ist sie in dieser Chemie unbrauchbar.

Die Enthaloxygenierung der *N,N*-Dihalogenamine mit Hg bei Raumtemperatur führt bei den Perhalogenalkylaminen unter XF-Abspaltung zur Rückbildung der Imine bzw. Nitrile, Diazenbildung wird nur in geringem Maße beobachtet. Bei den CH_3CF_2 -Derivaten tritt vollständige Zersetzung ein, eine gezielte Synthese der Imine ist auf diesem Wege nicht möglich (vgl. auch Lit.²⁶⁾).

Alle beschriebenen *N,N*-Dihalogenamine sind sehr hydrolyseempfindlich, die Imine und Diazene dagegen sind recht stabil (**3c** und **f** z. B. konnten nach 8 h Kochen mit Wasser quantitativ zurückgewonnen werden).

Für die Untersuchung der Produkte, für ihre Identifizierung aus Substanzgemischen, eignet sich besonders die ^{19}F -NMR-Spektroskopie. Die chemischen Verschiebungen der α -CF- bzw. $-CF_2$ -Gruppen sind in Tab. 1 angegeben.

Tab. 1. ^{19}F -NMR-Verschiebung der $\alpha\text{-CF}_n$ -Gruppen ($n = 1, 2$) in N -Halogenimininen, N,N -Dihalogenamininen und Diazenen R-X (ppm, bez. auf CFCl_3)

$\text{X} =$	$\overset{\text{F}}{\text{C}}=\text{NCl}$	$\overset{\text{F}}{\text{C}}=\text{NBr}$	$-\text{CF}_2\text{NCl}_2$	$-\text{CF}_2\text{NBrCl}$	$-\text{CF}_2\text{NBr}_2$	$-\text{F}_2\text{CN}=\text{NCF}_2-$
$\text{R} =$						
F	-61.3/ -40.2	-54.3/ -31.3 ²⁴⁾	-74.3	-72.5	-70.7	-75.7
CF_3	-42.6	-26.9	-101.2	-96.3	-91.3	-112.4
CCl_3	-38.2	-24.6	-90.5	-85.4	-80.8	-103.0
CH_3	-14.0	+2.1	-83.4	n. b.	-76.0	-85.4

Der Austausch von Cl gegen Br führt sowohl bei den Iminen als auch bei den Amininen zu einer Tieffeldverschiebung der ^{19}F -Resonanzen. Die Lage des CF_2 -Signals in den Bromchloramininen entspricht dem arithmetischen Mittel der entsprechenden Dichlor- und Dibromderivate.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die als Ausgangsverbindungen eingesetzten Nitrile waren Handelsprodukte, HgF_2 wurde durch Fluorierung von HgCl_2 erhalten. Die Umsetzungen wurden in sorgfältig getrockneten Monelgefäßen oder Glasapparaturen durchgeführt. — IR: Perkin-Elmer 180 bzw. 325, hochsiedende Flüssigkeiten als Kapillarfilm, flüchtige als Gas in 10-cm-Gasküvetten; als Fenstermaterialien dienten je nach Aggressivität der Substanzen KBr -, NaCl - bzw. AgCl -Platten. — ^{19}F -NMR: Bruker E 60, 10–30proz. Lösungen in CFCl_3 (gleichzeitig Standard). — ^1H -NMR: 10–30proz. Lösungen in CDCl_3 , TMS. — ^{13}C -NMR: Bruker WP 80 SY, 10–30proz. Lösungen in CDCl_3 als Solvens und Standard, die chemischen Verschiebungen sind auf TMS umgerechnet. — MS: Varian MAT-CH 5 bzw. Finnigan MAT 8230 System, 70 eV. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

Ein Teil der hier dargestellten Verbindungen ist bereits beschrieben, jedoch nicht vollständig charakterisiert. Die hier beschriebene Methode ist den bekannten Synthesen in bezug auf Durchführbarkeit, Ansatzgröße und Ausbeuten überlegen. Die Darstellung der Amine und Imine wird in der folgenden allgemeinen Arbeitsvorschrift und in Tab. 2 beschrieben. Bei der Charakterisierung der bereits veröffentlichten Substanzen sind nur Daten anzugeben, die bisher nicht bekannt waren bzw. deutlich von den Literaturangaben abweichen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Imine $\text{RCF}=\text{NX}$ und der Amine $\text{RCF}_2\text{NXX}'$: In einem 150-ml-Monelylinder mit Berstscheibe und Ventil werden etwa 0.2 mol HgF_2 vorgelegt, die Bombe wird evakuiert, und i. Vak. werden bei -196°C 0.20 mol Halogen, 0.10 mol Nitril und bei Bedarf 30–50 ml CFCl_3 hinzukondensiert. Man läßt den Zylinder unter Rühren auf die gewünschte Reaktionstemperatur kommen, beläßt ihn dort 1–4 d und trennt danach die Produkte durch fraktionierende Kondensation i. Vak.

Zur Darstellung der Imine $\text{RCF}=\text{NX}$ werden 0.2 mol HgF_2 mit 0.1 mol X_2 und 0.1 mol Nitril umgesetzt. Man erhält dabei ein Gemisch aus Nitril, Imin und Amin, dessen quantitative Trennung nur schwer gelingt.

Tab. 2. Synthesebedingungen für die nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift dargestellten Imine und Amine

	Verhältnis RCN:HgF ₂ :X ₂ (:X ₂) ^{a)}	Reaktions- temp./-dauer Solvens	Fraktionierungs- bedingungen (T in °C) (Kondensations- temp. unter- strichen)	Ausb. (%)	Sdp. (°C)/Trottonkonst. [J mol ⁻¹ K ⁻¹] Verdampfungs- enthalpie [kJ · mol ⁻¹]	Weitere Produkte (%)
1d	1:2:2	20°C/20 h	-60/-85/-196	92	14,9 ²⁸⁾	
1e	1:1.6:2 ^{b)}	0°C/4 d/CFCl ₃	-30/-65/-196	86	73.8 (73.9 extr.)/96.8/33.6	
1g	1:1.7:0.45:1	0°C/48 h	^{e)}	38		1d (45), 1e (17)
1h	1:7:3	0°C/3 d	-60/-95/-196	32	n. b.	1d (66), C ₃ N ₂ F ₃ (2)
2b	1:2:1	20°C/2 d	-70/-95/-196	25	≈ 5 ^{1,27)}	2d (75)
2c	1:1.03:0.5	0°C/6 d	-70/-95/-196	90 ^{b)}	44 ^{27,31)}	Spuren 2b , 2f
2d	1:1.5:4.5	20°C/2 d	-70/-95/-196	96	92	2c , 2f
2e	1:1.5:3	20°C/2 d	-50/-95/-196	90		2d (3), 2e (50)
2g	1:1.5:0.45:2	20°C/2 d	^{e)}	47	130/102.3/41.3	3d (62), 3f (10.5)
3b	1:1.7:2	20°C/2 d	-10/-50/-196	18.5	153/108.5/46.3	
3c	1:1.8:1.2	20°C/1 d	0/-30/-196	78	155	
3d	1:1.5:4.9	20°C/2 d	-30/-196	76		
3e	1:1.7:2.6	20°C/3 d/CFCl ₃	0/-30/-196	45		3c , 3f
3g	1:5:1 ^{f)}	20°C/1 d/CFCl ₃	^{e)}	52		3d (35), 3f (13)
4b	1:1.5:2.4	20°C/2 d/CFCl ₃	-50/-70/-196	18		4d
4c	1:1.6:2.1	20°C/2 d/CFCl ₃	-30/-95/-196	20		4e
4d	1:1.5:2.4	20°C/2 d/CFCl ₃	-40/-70/-196	32		
4e	1:1.6:2.1	20°C/2 d/CFCl ₃	-30/-95/-196	24		4c

^{a)} Ausgangsnitrite **1a** ClCN, **2a** CF₃CN, **3a** CCl₃CN, **4a** CH₃CN; X = Cl bzw. Br, bei der Synthese von **1g**–**4g**: X = Cl, X' = Br. – ^{b)} Ein größerer Bromüberschuß ist zu vermeiden, da sonst Trennschwierigkeiten auftreten. – ^{c)} Trennung durch fraktionierende Kondensation ist nicht möglich, Ausbeutebestimmung aus NMR-Integration. – ^{d)} Umsatz 54%. – ^{e)} Beim Erhitzen erfolgt Zersetzung. – ^{f)} Als Ausgangsverbindung wurde **2f** eingesetzt, X = Cl.

1. Derivate von Chlorcyan (**1a**)

N-Chlor-1,1-difluormethanimin (**1b**)³⁾ wurde nicht bei dem oben beschriebenen Verfahren beobachtet, sondern bei der Pyrolyse von **3d**:

a) 20 g (80 mmol) **3d** werden in einer Glasbombe mit Teflonventil unter Lichtausschluß 15 h auf 80°C erhitzt. Die fraktionierende Kondensation (−60, −95 bis −105, −196°C) i. Vak. ergibt bis zu 5.8 g **1b** (73%) neben **3f** und CCl₄.

b) Durch Gasphasenbestrahlung mit einem CO₂-cw-Laser kann **1b** in kleinen Mengen aus **3d** dargestellt werden, die Durchführung im präparativen Maßstab (Volumen 2 l, Strömungssysteme, Bestrahlung in flüssiger Phase) brachte keine befriedigenden Umsätze und Ausbeuten.

N,N-Dichlor-1,1,1-trifluormethanimin (**1d**)^{15,27,28)}: ¹⁹F-NMR: δ = −74.3 (−58²⁸⁾, −78¹⁵⁾. — ¹³C-NMR: δ = 123.9 (q, ¹J_{CF} = 272 Hz).

N,N-Dibrom-1,1,1-trifluormethanimin (**1e**)¹⁵⁾: IR (Gas): 1242 s, 1214 vs, 1171 vs, 761 w, 697 cm^{−1} w (Lit.¹⁵⁾: 758, 675). — ¹⁹F-NMR: δ = −70.7 (−70.5¹⁵⁾). — ¹³C-NMR: δ = 124.6 (q, ¹J_{CF} = 271.5 Hz).

CB₂F₃N (242.85) Ber. C 4.95 Br 65.81 F 23.47 Gef. C 4.87 Br 65.4 F 23.1

Bis(trifluormethyl)diazin (**1f**)^{1,18,27)}: Bei der Darstellung von **1d** bzw. **1e** entsteht **1f** in Spuren, oberhalb von 160°C als Hauptprodukt. — ¹⁹F-NMR: δ = −75.7. — ¹³C-NMR: δ = 120.8 (q, ¹J_{CF} = 277.0 Hz).

N-Brom-*N*-chlor-1,1,1-trifluormethanimin (**1g**)¹⁵⁾: ¹⁹F-NMR: δ = −72.5 (−72.3¹⁵⁾). — ¹³C-NMR: δ = 124.2 (q, ¹J_{CF} = 272.5 Hz).

N,N,1-Trichlor-1,1-difluormethanimin (**1h**)^{3,12)}: ¹⁹F-NMR: δ = −47.7 (−50.7³⁾). — ¹³C-NMR: δ = 130.4 (t, ¹J_{CF} = 294.3 Hz).

2. Derivate von Trifluoracetonitril (**2a**)

N-Chlor-1,2,2,2-tetrafluorethanimin (**2b**)^{7,27)}: ¹⁹F-NMR: CF δ = −42.6 (q), CF₃ −72.7 (d, ³J_{FF} = 5.2 Hz). — ¹³C-NMR: CF δ = 151.7 (dq, ¹J_{CF} = 355.4, ²J_{CF} = 43.5 Hz), CF₃ 115.4 (qd, ¹J_{CF} = 274.0, ²J_{CF} = 52.6 Hz).

N-Brom-1,2,2,2-tetrafluorethanimin (**2c**)^{7,12,16,29,30)}: ¹⁹F-NMR: CF δ = −26.9 (q), CF₃ −71.6 (d, ³J_{FF} = 5.5 Hz). — ¹³C-NMR: CF δ = 151.6 (dq, ¹J_{CF} = 355.6, ²J_{CF} = 43.4 Hz), CF₃ 113.8 (qd, ¹J_{CF} = 277.7, ²J_{CF} = 57.2 Hz).

N,N-Dichlor-1,1,2,2,2-pentafluorethanamin (**2d**)^{27,31)}: ¹⁹F-NMR: CF₂ δ = −101.2 (q), CF₃ −78.4 (t, ³J_{FF} = 1.5 Hz³¹⁾). — ¹³C-NMR: CF₂ δ = 116.0 (tq, ¹J_{CF} = 278.8, ²J_{CF} = 39.4 Hz), CF₃ 117.7 (qt, ¹J_{CF} = 287.5, ²J_{CF} = 38.8 Hz).

N,N-Dibrom-1,1,2,2,2-pentafluorethanamin (**2e**)¹²⁾: IR (Gas): 1340 m, 1238 vs, 1185 s, 1148 s, 1073 s, 756 w, 685 w, 536 cm^{−1} w. — MS: *m/e* = 295, 293, 291 (25%, M⁺); 226, 224, 222 (40, (M − CF₃)⁺); 194, 192 (27, (M − BrF₂)⁺), 69 (100, CF₃⁺). — ¹⁹F-NMR: CF₂ δ = −91.8 (q), CF₃ −77.0 (t, ³J_{FF} = 1.3 Hz). — ¹³C-NMR: CF₂ δ = 116.2 (tq, ¹J_{CF} = 277.1, ²J_{CF} = 38.9 Hz), CF₃ 115.5 (qt, ¹J_{CF} = 288.9, ²J_{CF} = 40.4 Hz).

Bis(pentafluorethyl)diazin (**2f**)^{16,21,27,30,32)}: In einer 300-ml-Glasbombe mit Teflonventil werden 10 g (49 mmol) **2d** 2 h mit einer Xe-Hochdrucklampe bestrahlt. Durch fraktionierende Kondensation (−60, −90, −196°C) werden 6.3 g **2f** (96%) erhalten. — ¹⁹F-NMR: CF₂ δ = −112.4 (s), CF₃ −83.3 (s). — ¹³C-NMR: CF₂ δ = 114.1 (tq, ¹J_{CF} = 274.9, ²J_{CF} = 39.1 Hz), CF₃ 117.3 (qt, ¹J_{CF} = 286.9, ²J_{CF} = 36.8 Hz).

N-Brom-*N*-chlor-1,1,2,2,2-pentafluorethanamin (**2g**): ¹⁹F-NMR: CF₂ δ = -96.3 (q), CF₃ -77.8 (t, ³J_{FF} = 1.4 Hz). - ¹³C-NMR: CF₂ δ = 115.8 (tq, ¹J_{CF} = 278.3, ²J_{CF} = 39.2 Hz), CF₃ 116.0 (qt, ¹J_{CF} = 288.5, ²J_{CF} = 39.9 Hz).

3. Derivate von Trichloracetnitril (**3a**)

N,2,2,2-Tetrachlor-1-fluorethanimin (**3b**)^{7,30,33} läßt sich neben dem in Tab. 2 angegebenen Weg auch durch ClF-Eliminierung aus **3d** mit Hg darstellen. 50 mmol **3d** reagieren mit 10 g Hg innerhalb von 1 d unter Bildung von 54% **3b**, 28% **3g** und 18% nicht umgesetztem **3d**. - IR (Film): 1678 s, 1380 w, 1252 m, 1171 m, 1112 w, 1036 w, 959 m, 871 s, 798 vs, 730 w, 680 s, 646 cm⁻¹ w. - ¹⁹F-NMR: CF δ = -38.2 (s). - ¹³C-NMR: CF δ = 157.4 (d, ¹J = 347.7 Hz), CCl₃ 86.5 (d, ²J_{CF} = 45.7 Hz).

N-Brom-2,2,2-trichlor-1-fluorethanimin (**3c**)²⁹: IR (Film): 1669 vs, 1631 w, 1275 w, 1220 vs, 1165 w, 945 s, 885 vs, 785 vs, 739 m, 638 s, 605 cm⁻¹ s. - ¹⁹F-NMR: δ = -24.6 (s). - ¹³C-NMR: CF δ = 157.3 (d, ¹J = 348.2 Hz), CCl₃ 85.8 (²J = 50.4 Hz).

C₂BrCl₃FN (243.3) Ber. C 9.87 Br 32.85 Cl 43.72 Gef. C 10.1 Br 32.8 Cl 43.4

N,N,2,2,2-Pentachlor-1,1-difluorethanamin (**3d**): IR (Film): 1190 sh, 1165 s, 1100 s, 893 s, 845/830 vs, 685 m, 627 cm⁻¹ m. - ¹⁹F-NMR: CF₂ δ = -90.5 (s). - ¹³C-NMR: CF₂ δ = 119.6 (t, ¹J = 284.2 Hz), CCl₃ 93.6 (t, ²J = 39.8 Hz).

N,N-Dibrom-2,2,2-trichlor-1,1-difluorethanamin (**3e**): IR (Film): 1251 w, 1189/1162 vs, 1098 vs, 1031 w, 958 w, 894 s, 850 vs, 787 m, 685 s, 631 s, 609 w, 564 cm⁻¹ w. - ¹⁹F-NMR: CF₂ δ = -80.8 (s). - ¹³C-NMR: CF₂ δ = 119.2 (t, ¹J_{CF} = 283.8 Hz), CCl₃ 91.2 (t, ²J_{CF} = 42.8 Hz).

C₂Br₂Cl₃F₂N (342.2) Ber. C 7.02 Br 46.70 N 4.09 Gef. C 6.98 Br 47.1 N 3.97

Bis(2,2,2-trichlor-1,1-difluorethyl) diazen (**3f**)^{27,34} bildet sich quantitativ aus **3d** durch Photolyse mit einer Hg-Hochdrucklampe. - ¹⁹F-NMR: δ = -103.0 (-103.5²⁷). - ¹³C-NMR: CF₂ δ = 117.6 (t, ¹J_{CF} = 277.7 Hz), CCl₃ 92.5 (t, ²J = 35.7 Hz).

N-Brom-*N*,2,2,2-tetrachlor-1,1-difluorethanamin (**3g**): ¹⁹F-NMR: CF₂ δ = -85.4 (s). - ¹³C-NMR: CF₂ δ = 119.5 (t, ¹J_{CF} = 283.6 Hz), CCl₃ 91.9 (t, ²J = 41.0 Hz).

4. Derivate von Acetonitril (**4a**)

N-Chlor-1-fluorethanimin (**4b**): IR (Gas): 1690 vs, 1260 s, 1040 m, 620 cm⁻¹ m. - MS: *m/e* = 97, 95 (100%, M⁺), 82, 80 (20, (M - CH₃)⁺), 78, 76 (20, (M - F)⁺). - ¹H-NMR: CH₃ δ = 2.20 (d, ³J_{HF} = 11.8 Hz). - ¹⁹F-NMR: CF δ = -14.0 (q).

N-Brom-1-fluorethanimin (**4c**): IR (Gas): 2950 vw, 1730 w, 1676 vs, 1390 m, 1237 s, 1224 s, 1028 m, 883/860 cm⁻¹ m. - ¹H-NMR: CH₃ δ = 2.28 (d, ³J_{HF} = 11.4 Hz). - ¹⁹F-NMR: CF δ = +2.08 (q).

N,N-Dichlor-1,1-difluorethanamin (**4d**): IR (Film): 3035 vw, 2972 vw, 1400 m, 1237 s, 1185 vs, 1027 w, 959, 948, 941 s, 842 w, 776 cm⁻¹ w. - ¹H-NMR: δ = 1.98 (t, ³J_{HF} = 15.4 Hz). - ¹⁹F-NMR: δ = -83.4 (q). - ¹³C-NMR: CF₂ δ = 125.1 (tq, ¹J_{CF} = 265.7, ²J_{CH} = 5.95 Hz), CH₃ 19.8 (qt, ¹J_{CH} = 131.5, ²J_{CF} = 27.5 Hz).

N,N-Dibrom-1,1-difluorethanamin (**4e**): IR: konnte nicht aufgenommen werden, Substanz reagierte rasch mit allen Plattenmaterialien. - ¹H-NMR: δ = 1.98 (t, ³J_{HF} = 15.0 Hz). - ¹⁹F-NMR: CF₂ δ = -76.0 (q). - ¹³C-NMR: CF₂ δ = 125.0 (tq, ¹J_{CF} = 264.1, ²J_{CH} = 5.8 Hz), CH₃ 19.1 (qt, ¹J_{CH} = 131.4, ²J_{CF} = 8.5 Hz).

C₂H₃Br₂F₂N (238.9) Ber. C 10.06 H 1.27 Br 66.91 F 15.91
Gef. C 11.4 H 1.45 Br 68.1 F 14.9

Bis(1,1-difluorethyl)diazene (**4f**)²⁾: **4d** wird durch Bestrahlung mit einer Hg-Hochdrucklampe innerhalb von 6 h in **4f** übergeführt. Zersetzungsprodukte färben die Flüssigkeit tief schwarz, eine Abtrennung der Nebenprodukte gelang nicht. — ¹H-NMR: $\delta = 1.78$ (t, ³J_{HF} = 16.5 Hz). — ¹⁹F-NMR: $\delta = -85.4$ (q).

- ¹⁾ Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, 5. Tl. 8 (Perfluorhalogenorgano-Verbindungen der Hauptgruppenelemente, aliphatische und aromatische Stickstoffverbindungen), Berlin 1980.
- ²⁾ M. Lustig, Inorg. Chem. **6**, 1064 (1967).
- ³⁾ D. E. Young, L. R. Anderson und W. B. Fox, J. Chem. Soc. D **1970**, 395.
- ⁴⁾ R. A. De Marco und J. M. Shreeve, J. Chem. Soc. D **1971**, 788.
- ⁵⁾ R. A. De Marco und J. M. Shreeve, J. Fluorine Chem. **1**, 269 (1971/72).
- ⁶⁾ H. Hagemann, D. Arlt und I. Ugi, Angew. Chem. **81**, 572 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 606 (1969).
- ⁷⁾ C. W. Tullock, Brit. Pat. 870,328 (1961) [Chem. Abstr. **56**, 8561 (1962)]; C. W. Tullock und D. D. Coffman, J. Org. Chem. **25**, 2016 (1960).
- ⁸⁾ T. R. Beebe und J. W. Woolfe, J. Org. Chem. **35**, 2056 (1970).
- ⁹⁾ W. Gotthardi, Monatsh. Chem. **104**, 421 (1973).
- ¹⁰⁾ W. Gotthardi, Monatsh. Chem. **104**, 1681 (1973).
- ¹¹⁾ R. Stroh in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. V/3, S. 705ff., Thieme, Stuttgart 1962.
- ¹²⁾ A. Waterfeld und R. Mews, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 839.
- ¹³⁾ A. Waterfeld, M. Geisel und R. Mews, J. Fluorine Chem. **21**, 58 (1982).
- ¹⁴⁾ A. Waterfeld, W. Isenberg, R. Mews, W. Clegg und G. M. Sheldrick, Chem. Ber. **116**, 724 (1983).
- ¹⁵⁾ ^{15a)} Y. Y. Zheng, Q.-C. Mir, B. A. O'Brian und D. D. Des Marteau, Inorg. Chem. **23**, 518 (1984). — ^{15b)} Y. Y. Zheng, C. W. Bauknight und D. D. Des Marteau, J. Org. Chem. **49**, 3590 (1984).
- ¹⁶⁾ S. C. Chang und D. D. Des Marteau, Inorg. Chem. **22**, 805 (1983).
- ¹⁷⁾ D. D. Des Marteau, B. A. O'Brian, Q.-C. Mir und Y. Y. Zheng, J. Fluorine Chem. **23**, 426 (1983).
- ¹⁸⁾ O. Glemser, H. Schröder und H. Haeseler, Z. Anorg. Allg. Chem. **282**, 80 (1955).
- ¹⁹⁾ H. J. Emeléus und G. L. Hurst, J. Chem. Soc. **1964**, 396.
- ²⁰⁾ J. D. Cameron und B. W. Tattershall, Angew. Chem. **87**, 208 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 166 (1975).
- ²¹⁾ J. K. Ruff, J. Org. Chem. **32**, 1675 (1967).
- ²²⁾ Das entsprechende Fluorid CF₂=NF wird leicht von Metallfluoriden unter intermediärer Bildung des CF₃-NF⁻-Ions angegriffen: S. C. Chang und D. D. Des Marteau, J. Org. Chem. **48**, 771 (1983).
- ²³⁾ G. A. Olah, S. J. Kuhn, W. T. Tolgyesi und E. B. Baker, J. Am. Chem. Soc. **84**, 2733 (1962).
- ²⁴⁾ B. A. O'Brian, J. S. Thrasher, C. W. Bauknight, M. L. Robin und D. D. Des Marteau, J. Am. Chem. Soc. **106**, 4266 (1984).
- ²⁵⁾ W. M. Shaub und S. H. Bauer, Int. J. Chem. Kinet. **7**, 509 (1975).
- ²⁶⁾ A. Sekiya und D. D. Des Marteau, J. Org. Chem. **46**, 1277 (1981).
- ²⁷⁾ W. J. Chambers, C. W. Tullock und D. D. Coffman, J. Am. Chem. Soc. **84**, 2337 (1962).
- ²⁸⁾ J. B. Hynes, B. C. Bishop und L. A. Bigelow, Inorg. Chem. **6**, 417 (1967).
- ²⁹⁾ B. A. O'Brian und D. D. Des Marteau, J. Org. Chem. **49**, 1467 (1984).
- ³⁰⁾ F. W. Stacey, U. S. Pat. 3,076,843 (1963) [Chem. Abstr. **59**, 2655d (1963)].
- ³¹⁾ J. B. Hynes und Th. E. Austin, Inorg. Chem. **5**, 488 (1966).
- ³²⁾ J. A. Attaway, R. H. Groth und L. A. Bigelow, J. Am. Chem. Soc. **81**, 3599 (1959).
- ³³⁾ W. J. Chambers und D. D. Coffman, U. S. Pat. 3,023,208 (1962) [Chem. Abstr. **57**, 11216a (1962)].
- ³⁴⁾ O. Ruff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. A **69**, 181 (1936).

[24/85]