

Hexabrommelamin

Darstellung und Eigenschaften

Von

W. Gottardi

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 29. Juli 1971)

Preparation and Properties of Hexabromo Melamine

Hexabromo-melamine was prepared by reaction of melamine with dibromoisocyanuric acid in conc. H_2SO_4 . Its properties and structure are discussed.

Durch Umsetzung von Melamin mit Dibromisocyanursäure in konz. H_2SO_4 wurde reines Hexabrommelamin erhalten. Seine Eigenschaften und Struktur werden erörtert.

Von den Hexahalogenderivaten des Melamins ist bisher erst das Hexachlormelamin¹ eindeutig charakterisiert worden. Hexabrommelamin (I) ist zwar in der Patenlliteratur² erwähnt, jedoch ist über seine Eigenschaften noch nichts bekannt.

Die Bildung von I

Werden die farblosen Lösungen von Dibromisocyanursäure (*DBI*)³ und Melamin in konz. H_2SO_4 vermischt, so nimmt die Mischung eine gelbe Farbe an. Beim Verdünnen dieser gelben Lösung (0,6*m*-*DBI* bzw. 0,2*m*-Melamin) mit dem 5fachen Volumen Eiswasser entsteht ein weißer Niederschlag, während beim Verdünnen mit der 10fachen Wassermenge ein orange gefärbter Niederschlag entsteht. Während ersterer keine einheitliche Verbindung darstellt, erwies sich letzterer als reines I.

Eigenschaften von I

Das je nach Korngröße als gelb bis orange gefärbtes kristallines Pulver anfallende I weist eine über 99% liegende Reinheit auf. Es ist gegen Luftfeuchtigkeit beständig und kann ohne merkliche Zersetzung in der Laboratoriumsluft aufbewahrt werden. Auf Grund seines hydrophoben Verhaltens ist es möglich, ohne besondere Vorkehrungen KBr-

Preßlinge für die IR-Spektroskopie herzustellen, die keine durch Feuchtigkeit bewirkte Zersetzung aufweisen (NH-Banden).

Da I thermisch nicht stabil ist, muß bei seiner Handhabung eine gewisse Vorsicht angewandt werden. Auf Grund von *TGA*- und *DTA*-Untersuchungen (langsam Erhitzen) liegt der Zersetzungspunkt bei 135 °C. Bei raschem Erhitzen erfolgt heftige Verpuffung, wobei Brom und eine braune polymere Substanz entsteht.

Der Versuch einer Vakuumthermolyse endete mit einer heftigen Explosion. Bei Verwendung eines Verdünnungsmittels (4fache Menge Quarzmehl) verlief derselbe Versuch ohne Explosion und lieferte als einziges flüchtiges und kondensierbares (77 °K) Produkt nur Brom. Der braune Rückstand wurde nicht untersucht.

I ist in Acetonitril und Aceton sehr gut, in Nitromethan und Chloroform mäßig und in CCl_4 wenig löslich. Die Lösungen zeigen je nach Konzentration gelbe bis tief orangefarbene Färbung [$\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3) = 382 \text{ nm}$].

In der Siedehitze sowie in Gegenwart von energiereicher Strahlung sind diese Lösungen nicht beständig. Durch Abkühlen von nicht zu konzentrierten warmen Lösungen (CH_3NO_2 , CHCl_3 , CCl_4) kann jedoch I bei raschem Arbeiten unzersetzt in Form von orange gefärbten Nadeln erhalten werden.

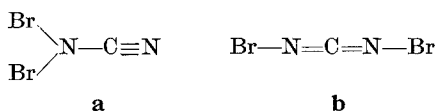
In Fluorsulfonsäure ist I ohne Zersetzung sehr gut mit intensiv rotbrauner Farbe löslich. In Oleum ist eine schwache Zersetzung zu beobachten, während I sich in konz. H_2SO_4 sehr rasch zersetzt (Bromentwicklung). I, in Fluorsulfonsäure gelöst, wirkt wie *DBI*^{3, 4} ungewöhnlich stark bromierend auf desaktivierte aromatische Verbindungen (einstufige Perbromierung von Nitrobenzol in 2 Min. bei 20 °C).

In Pyridin ist I mit hellgelber Farbe löslich. Dieselbe Farbtönung entsteht auch, wenn zu Lösungen von I in anderen Lösungsmitteln Pyridin zugegeben wird (Farbaufhellung). Beim Versetzen von konz. Pyridinlösungen mit CCl_4 fällt eine gelbe kristalline Additionsverbindung aus. Auf Grund der Analyse sind 4 Pyridin an eine Molekel I gebunden. Obwohl die Verbindung an der Luft Pyridin abgibt (Geruch), war es nicht möglich, durch vorsichtiges Erhitzen im Vakuum unzersetztes I zurückzugewinnen.

Bei der Herstellung von Lösungen, die mit einer Wärmetönung verbunden sind (z. B. FSO_3H , Oleum, Pyridin), muß I vorsichtig in das Lösungsmittel eingetragen werden, da bei umgekehrter Vorgangsweise eine durch die Lösungs- bzw. Reaktionswärme hervorgerufene Zersetzung (heftige Verpuffung) eintreten kann.

Struktur von I

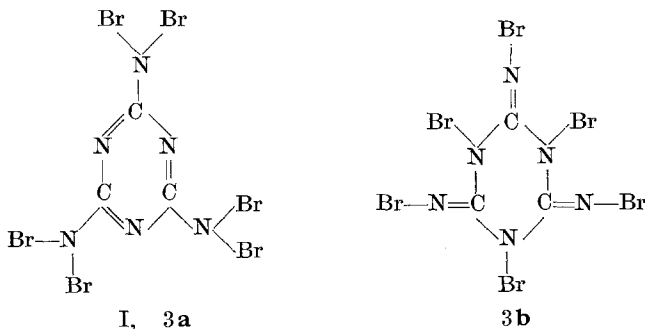
I kann als Trimeres des (noch nicht beschriebenen) Dibromcyanamides (**a**) oder des -carbodiimides (**b**) aufgefaßt werden.



Dementsprechend sind von I 4 Isomere denkbar: **3 a**, **2 a** + **1 b**, **1 a** + **2 b**, **3 b**.

Auf Grund der für die $\begin{array}{c} \text{Br} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{Br} \end{array}$ -Gruppe charakteristischen Absorption im sichtbaren Bereich (sowohl N-Dibromamide als auch -amine absorbieren bei 380 nm⁵) und des im Massenspektrum auftretenden Bruchstückes NBr_2^+ kann für I die Struktur des Hexabrom-isomelamins bzw. 1,3,5-Tribrom-2,4,6-tris-(bromimino)-hexahydro-s-triazins (**3 b**) ausgeschlossen werden.

Das verhältnismäßig bandenarme, auf eine hohe Molekülsymmetrie hinweisende IR-Spektrum (siehe exper. Teil) sowie die für ein durchkonjugiertes heteroaromatisches Ringsystem (s-Triazin) zu erwartende höhere Stabilität lassen auch die gemischten Strukturen **2 a** + **1 b** und **1 a** + **2 b** eher unwahrscheinlich erscheinen, so daß I als Hexabrommelamin bzw. 2,4,6-Tris-(dibromamino)-s-triazin (**3 a**) vorliegen dürfte.



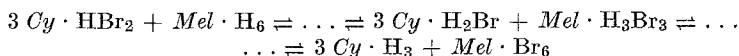
Diskussion

Darstellung

Die an und für sich widersprüchliche Feststellung, daß reines I in konz. H_2SO_4 nur unter Zersetzung löslich ist, während die Darstellung der Substanz in diesem Lösungsmittel ohne Zersetzung vor sich geht, konnte auf spektroskopischem Wege mit Fluorsulfonsäure als Reaktionsmedium geklärt werden.

So weisen zwar die gelb gefärbte Reaktionsmischung (DBI und Melamin in FSO_3H) und die (in höherer Konzentration) intensiv rotbraune Lösung von reinem I in FSO_3H dieselbe Absorptionsbande ($\lambda_{\text{max}} = 382 \text{ nm}$) auf, die Extinktionsunterschiede zeigen jedoch, daß

in der Reaktionsmischung I nur in sehr geringer Konzentration vorhanden ist. Es dürften vielmehr Gleichgewichte zwischen sämtlichen Bromierungsstufen der Cyanursäure und des Melamins vorliegen:



$\text{Cy} = \text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3$, $\text{Mel} = \text{C}_3\text{N}_6$.

Beim Verdünnen (konz. H_2SO_4) bzw. Zersetzen (FSO_3H) der Reaktionsmischung mit Wasser hingegen verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite von I, und unterhalb einer bestimmten Säurekonzentration ($< 3,5\text{N}$) fällt nur mehr reines I aus. Das Vorliegen eines Gleichgewichtes ist auch aus der an der Farbaufhellung erkenntlichen Konzentrationsabnahme von I in Lösungen von reinem I in FSO_3H bei Zugabe von Cyanursäure oder Melamin ersichtlich.

Eigenschaften

Die auffallendste Eigenschaft von I ist die für eine Verbindung mit $-\text{N} \begin{matrix} \text{Br} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{Br} \end{matrix}$ -Struktur ungewöhnliche, zersetzungsfreie Löslichkeit in Fluorsulfonsäure und das starke Bromierungsvermögen dieser Lösungen.

Hierin³ und in der Fähigkeit, mit Pyridin⁵ bei Zimmertemp. stabile kristalline Additionsverbindungen zu bilden, ist I mit den Bromderivaten der Isocyanursäure zu vergleichen.

Im Gegensatz zu letzteren ($\text{Br}_2\text{HN}_3\text{C}_3\text{O}_3$, Zers. $305\text{--}307^\circ\text{C}^6$; $\text{Br}_3\text{N}_3\text{C}_3\text{O}_3$, Zers. $320\text{--}325^\circ\text{C}^7$) zeigt I eine thermische Labilität, die unter Umständen explosionsartige Formen annehmen kann. Eine Depolymerisation bzw. Thermolyse zu definierten und beständigen Bruchstücken, wie sie bei den Halogenderivaten der Isocyanursäure^{8, 9, 10} beobachtet wurde, ist jedenfalls nicht möglich.

Experimenteller Teil

Darstellung von Hexabrommelamin (I)

In eine Lösung von 1,26 g Melamin (0,01 Mol) in 45 ml konz. H_2SO_4 wurde unter Rühren 8,7 g Dibromisocyanursäure (0,03 Mol), dargestellt nach³, eingetragen und die entstehende (ggf. schwach trübe) gelbe Lösung hierauf unter intensivem Rühren langsam in 2 l kaltes Wasser ($0\text{--}5^\circ\text{C}$) gegossen. Nach etwa 1stdg. Rühren (ohne zusätzliche Kühlung) ging der anfänglich hellgelbe und schlecht filtrierbare Niederschlag in ein orange gefärbtes kristallines Pulver über, das im Vak. über P_2O_5 getrocknet wurde. Ausb. 4,03 g Hexabrommelamin (67,2% d. Th.).

Thermisches Verhalten: Zwischen 135° und 140°C findet (langsameres Erhitzen) ohne Schmelzen unter Schwarzbraunfärbung Zersetzung statt. $\text{C}_3\text{Br}_6\text{N}_6$ (599,5). Ber. Br 80,0%. Gef. 79,7% (jodometrisch). Molgew.: Gef. 600 (massenspekt.).

Massenspektrum: $C_3N_6Br_6^+$ (Molekülion), $C_3N_5Br_4^+$, $C_3N_6Br_3^+$, NBr_2^+ , Br_2^+ , $CNBr^+$, Br^+ , CN^+ .

IR-Spektrum (KBr-Preßling, $4000-400\text{ cm}^{-1}$): 1515 sst, 1322 sst, 1095 st, 782 st, 699 m, 654 m.

Darstellung des Pyridin-Adduktes

1 g Hexabrommelamin, in möglichst wenig CCl_4 suspendiert, wurde mit 7 ml Pyridin versetzt und unter gelindem Erwärmen gelöst. Hierauf wurde bis zur eben beginnenden Trübung warmes CCl_4 (etwa 4 ml) zugegeben und auskristallisieren gelassen. Ausb. 0,94 g gelbe Kristalle (61,6% d. Th.), Schmp. (Zers.) $50-60^\circ\text{C}$.

$C_3Br_6N_6 \cdot 4 C_5H_5N$. Ber. Br 52,35. Gef. Br 51,6 (jodometrisch).

Literatur

¹ *G. Hamprecht* und *R. Mohr*, D. R. Pat. 1 221 229; Chem. Abstr. **65**, 15402 c (1966).

² *Wm. C. Arsem*, US-Pat. 2 472 361; Chem. Abstr. **43**, 7517 g (1949); *Th. D. Waugh* und *R. C. Waugh*, Brit. Pat. 933 531; Chem. Abstr. **60**, 1605 a (1964); detto, US-Pat. 3 121 715; Chem. Abstr. **60**, 12021 d (1964).

³ *W. Gottardi*, Mh. Chem. **99**, 815 (1968).

⁴ *W. Gottardi*, Mh. Chem. **100**, 42 (1969).

⁵ Eigene Untersuchungen, unveröffentlicht.

⁶ *W. Gottardi*, Mh. Chem. **98**, 507 (1967).

⁷ *W. Gottardi*, Mh. Chem. **98**, 1613 (1967).

⁸ *E. Nachbaur* und *W. Gottardi*, Mh. Chem. **97**, 115 (1966).

⁹ *E. Nachbaur*, Mh. Chem. **97**, 362 (1966).

¹⁰ *W. Gottardi*, Mh. Chem. **101**, 655 (1970).