mit 1,5% Äthanol als Laufmittel; Rf-Werte: gebildeter Methyläther 0,05 (gelber Fleck); IVa 0,2 (orangeroter Fleck); Unbekannt 0,35 (sehr schwacher gelber Fleck)). Nach Filtration (gründliches Auswaschen des anorganischen Rückstandes!) und Eindampfen des Filtrates wurde der kristallisierte Rückstand im Kugelrohr (Pyrexglas!) bei 120–140°/0,001 Torr destilliert (30 mg) und hierauf 2mal aus Methylenchlorid-Hexan umkristallisiert: 19 mg, Smp. 162–163°; im DS.-Chromatogramm völlig einheitlich. Zur Analyse wurde bei 120–130°/0,001 Torr sublimiert. IR. (CH_2Cl_2): siehe Fig. 4; UV. (Äther): λ_{max} 386 (4900), 251 (17800) 227 (20700); λ_{min} ca. 300 (ε 820), 242 (16000) nm (ε); NMR. ($CDCl_3$), 100 MHz: 1,42 (*S*, 6 H), 1,81 (*T*, 2 H, J = 6 Hz), 2,53 (*T*, 2 H, J = 6 Hz), 3,95 (*S*, 3 H), 7,1 (*Q*, 1 H, J_{AB} = 8 Hz, J_{AC} = 2 Hz), 7,46 (*Q*, 1 H, J_{BC} ca. 7,5 Hz, J_{AC} = 2 Hz), 7,63 (*D*, 1 H, J_{BC} ca. 7,5 Hz, J_{AB}, ca. 8 Hz), keine OH bis 17 ppm.

$C_{16}H_{16}O_4$ (272,29) Ber. C 70,57 H 5,92% Gef. C 69,73 H 6,02%

LITERATURVERZEICHNIS

[1] D. KARANATSIOS, J. S. SCARPA & C. H. EUGSTER, Helv. *49*, 2623 (1966), und frühere Arbeiten.
[2] R. G. COOKE & H. DOWD, Austr. J. Chemistry *5*, 760 (1952).
[3] D. KARANATSIOS & C. H. EUGSTER, Helv. *48*, 471 (1965).
[4] R. E. MOORE & P. J. SCHEUER, J. org. Chemistry *31*, 3272 (1966).
[5] B. F. BURROWS, W. D. OLLIS & L. M. JACKMAN, Proc. chem. Soc. *1960*, 177; L. M. JACKMAN, Fortschr. Chem. organ. Naturstoffe (ZECHMEISTER) *23*, 315 (1965).
[6] A. R. BURNETT & R. H. THOMSON, J. chem. Soc. *1967*, [C], 1261.
[7] E. PATERNÒ, Gazz. chim. ital. *12*, 337, 622 (1882); S. C. HOOKER, J. chem. Soc. *69*, 1355 (1896).
[8] T. B. TJIO, T. SPROSTON & H. TOMLINSON, Lloydia *28*, 359 (1965).
[9] A. R. BURNETT & R. H. THOMSON, J. chem. Soc. *1967* [C], 2100, Fussnote.

92. Tetrafluordiazabuten-Derivate aus Chlorcyan

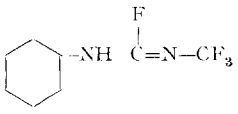
von **K. O. Alt** und **C. D. Weis**

Zentrale Forschung der J. R. GEIGY AG., Basel

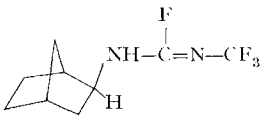
(7. III. 69)

Summary. Cyanogenchloride reacts in liquid hydrogenfluoride with fluorides of some aliphatic hydrocarbons to yield derivatives of 2,4,4,4-tetrafluoro-1,3-diazabut-2-ene. The mechanism of its formation is explained in terms of an intermediate fluorinated linear dimerization product of cyanogenchloride. Reactions of the N-trifluoromethylgroup are reported.

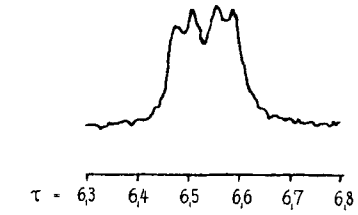
Cyclohexylfluorid reagiert mit 2 Molekeln Chlorcyan (I) in Gegenwart katalytischer Mengen Kaliumfluorid in flüssigem Fluorwasserstoff bei –60° unter Bildung von 1-Cyclohexyl-2,4,4,4-tetrafluor-1,3-diazabuten-(2) (IIa). Es kann in geringer



IIa



IIb



Signal für endoständiges Proton in IIb, Lösungsmittel $CDCl_3$ + D_2O Locksignal Tetramethylsilan

Ausbeute auch direkt durch Eintropfen von Cyclohexen in Fluorwasserstoff, gefolgt von Chlorcyan, bei –60° erhalten werden. Dabei bildet sich zunächst Cyclohexylfluorid, das dann mit Chlorcyan zu IIa weiterreagiert. Das gleiche Produkt erhält man auch bei der Verwendung von Cyclohexylchlorid anstatt Cyclohexylfluorid.

Auch Norbornylfluorid liefert die entsprechende Verbindung 1-(2-Norbornyl)-2,4,4,4-tetrafluor-1,3-diazabuten-(2) (IIb). Der Substituent am Norbornylrest in IIb ist exo-ständig. Dies geht aus der Lage und dem Aufspaltungsbild des NMR.-Signals bei $\tau = 6{,}5$ hervor, welches spezifisch ist für das endo-ständige Proton.

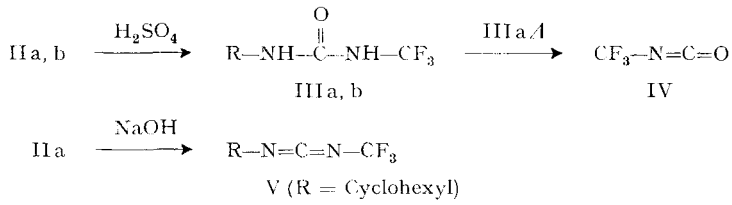
Die charakteristischen Absorptionsbanden im IR.-Spektrum von IIa und IIb sind sehr ähnlich (aufgenommen an 5-proz. Lösungen in CH_2Cl_2):

	IIa	IIb		IIa	IIb
NH (cm^{-1})	3415	3450	NH (cm^{-1})	1527	1527
F–C=N (cm^{-1})	1707	1710	CF_3 (cm^{-1})	1160/1114	1160/1118

Im ^{19}F-NMR.-Spektrum zeigt IIa Signale bei $\Phi^* = 44{,}7$, Dublett $J = 11{,}5$ Hz für CF_3 und $\Phi^* = 42{,}8$, Quartett, $J = 11{,}5$ Hz für CF.

IIa und IIb sind weisse kristalline Verbindungen, die sich bei längerem Aufbewahren unter Fluorwasserstoffabgabe polymerisieren.

Um auch chemische Beweise für die Struktur eines 1-substituierten-2,4,4,4-tetrafluor-1,3-diazabutens zu erhalten, wurde das an der Doppelbindung sitzende Fluoratom durch Eintragen in kalte konzentrierte Schwefelsäure verseift. Es bilden sich dabei N-Cyclohexyl-N'-trifluormethyl-harnstoff (IIIa, R = Cyclohexyl) bzw. N-(2-Norbornyl)-N'-trifluormethyl-harnstoff (IIIb; R = Norbornyl).



Beim Erhitzen von IIIa auf 160° wird Trifluormethylisocyanat (IV) abgespalten, während der andere Molekelteil polymerisiert wird.

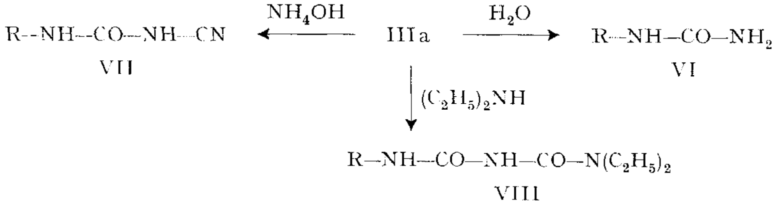
Mit Natriumhydroxid spaltet IIa Fluorwasserstoff ab und liefert in geringer Ausbeute neben viel polymerem Produkt N-Cyclohexyl-N'-trifluormethyl-carbodiimid (V).

III zeigt in seinem thermischen wie auch in seinem chemischen Verhalten eine ungewöhnliche Reaktivität der Trifluormethylgruppe als Ganzes, wie auch der einzelnen Fluoratome. Die folgenden Reaktionen belegen dieses:

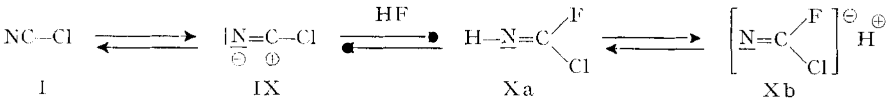
Beim Erhitzen von IIIa in Wasser erhält man Cyclohexylharnstoff (VI); mit konzentriertem wässerigem Ammoniak werden bereits bei 25° die drei Fluoratome durch Ammonolyse abgespalten und N-Cyclohexyl-N'-cyano-harnstoff gebildet (VII), während in 50-proz. wässerigem Diäthylamin unter partieller Hydrolyse der Trifluormethylgruppe N-Cyclohexyl-N''-diäthyl-biuret (VIII) gebildet wird. Mit primären Aminen werden uneinheitliche Reaktionsprodukte erhalten.

Mit der Bildung eines N,N'-disubstituierten Harnstoffes und des hieraus entstehenden Trifluormethylisocyanates ist die Atomanordnung –N–C–N–C– in IIa und IIb

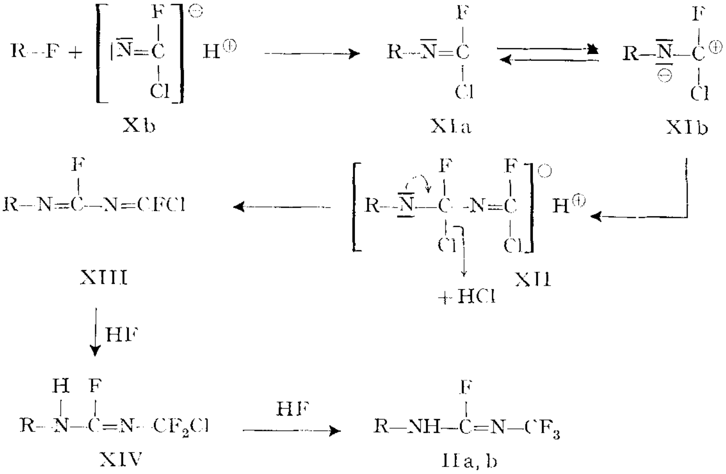
bewiesen. Es ist also insgesamt formal eine lineare Dimerisierung des Chlorcyans unter gleichzeitiger Fluorierung erreicht worden.



Vermutlich steht das Chlorcyan über seine mesomere Form (IX) in flüssigem Fluorwasserstoff im Gleichgewicht mit seinem Fluorwasserstoff-Anlagerungsprodukt, dem Chlorfluormethylen-imid (Xa, b).



Dieses substituiert nun im Cyclohexylfluorid R–F (R = Cyclohexyl) das Fluoratom und bildet Cyclohexylchlorfluorisocyanid (XIa, b). Einem ähnlichen Reaktionstyp begegnen wir auch bei der Umsetzung von Chlorcyan mit SF_5Cl, der zu $F_5S-N=CCl_2$ führt [1], oder bei der Darstellung von Acetyldichlorisonitrilen aus Acetylchlorid und Chlorcyan [2].



XI reagiert erneut mit einer zweiten Molekel Xb und bildet XII, das bei der Chlorwasserstoff-Abspaltung die Diazobutadien-Verbindung XIII liefert. Vermutlich verhindert die rasche Fluorwasserstoff-Anlagerung an das Diazabutadien-System (XIII → XIV) eine weitergehende Polymerisation der Molekel $H-N=C\langle^{Cl}_{F}$, was letztlich einer linearen Polymerisation des Chlorcyans entspräche. Die leichte Austauschbarkeit des Chlors gegen Fluor im letzten Reaktionsschritt (XIV → II) ist bei einer an den Stickstoff gebundenen CF_2Cl-Gruppe bekannt. Auf welcher Reaktionsstufe der Halo-

genaustausch im einzelnen tatsächlich geschieht, wird durch diese formelle Beschreibung offen gelassen.

Nur sekundäre Fluoride konnten mit Chlorcyan und Fluorwasserstoff in der beschriebenen Weise umgesetzt werden. Primäre und tertiäre Fluoride reagierten nicht.

Experimentelles. – Die IR.-spektroskopischen Daten wurden an Lösungen in CH_2Cl_2 auf einem PERKIN-ELMER-Spektrographen Modell 221 mit NaCl-Prisma gemessen, mit Ausnahme von Präp. Nr. VIII, das in der Gasphase spektroskopiert wurde. Die H-NMR.-Spektren wurden auf einem VARIAN-A-60-Spektrographen aufgenommen (Bezugssubstanz $Si(CH_3)_4$), die ^{19}F-NMR.-Spektren auf einem VARIAN-Spektrographen A-56/60 (Bezugssubstanz $CFCl_3$). Smp. und Sdp. sind unkorrigiert.

1-Cyclohexyl-2,4,4,4-tetrafluor-1,3-diazabuten-(2) (*IIa*). – *A*) Eine Mischung von 26,2 g (0,255 Mol) Fluorcyclohexan und 61,4 g (1 Mol) Chlorcyan tropft man innerhalb 10 Min. bei –60° unter Rühren in eine Suspension von 5 g (0,086 Mol) Kaliumfluorid in 60 g (3 Mol) Fluorwasserstoff ein. Dann wird 1 Std. bei –60° gerührt, weitere 6 Std. bei 0° und 15 Std. bei 25°. Man giesst die Mischung in 1 l Eiswasser, wäscht das kristalline Produkt mehrmals mit kaltem Wasser und trocknet über P_2O_5: 44,6 g (84% d.Th.), Smp. 68–70° (aus Petroläther). Mol.-Gew. 212 (Massenspektr.).

$C_8H_{12}F_4N_2$	Ber.	C 45,27	H 5,99	F 35,80	N 13,27%
(212,18)	Gef.	,, 45,55	,, 5,92	,, 35,17	,, 13,35%

B) Eine Mischung von 61,4 g (1 Mol) Chlorcyan und 41,1 g (0,5 Mol) Cyclohexen tropft man bei –60° unter Rühren in 60 g (1 Mol) Fluorwasserstoff und 3 g (0,052 Mol) Kaliumfluorid ein. Man rührt noch 2 Std. bei 0° und 24 Std. bei 25°, giesst dann in 2 l Eiswasser und nimmt den sich abscheidenden, halbfesten Niederschlag in 300 ml Methylenchlorid auf. Die organische Phase wird mit Eiswasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdampfen im Vakuum erhält man eine braune, halbfeste Masse, die auf Ton getrocknet wird: 24,3 g (11,5%), Smp. 68–70° (aus Petroläther).

C) Eine Mischung von 61,4 g (1 Mol) Chlorcyan und 23,6 g (0,2 Mol) Cyclohexylchlorid tropft man in 15 Min. unter Rühren bei –60° zu 76 g (4 Mol) Fluorwasserstoff und 5 g (0,086 Mol) Kaliumfluorid. Man lässt 20 Std. bei 25° stehen, giesst in 1 l Eiswasser und dekantiert das Wasser ab. Das Öl kristallisiert beim Stehen: 16,3 g (75%), Smp. 69–70° (aus Petroläther).

Norbornylfluorid. 8,6 g (0,43 Mol) Fluorwasserstoff werden in 30 Min. in eine Lösung von 28,3 g (0,3 Mol) Norbornen in 30 ml Methylenchlorid bei –70° unter Rühren getropft. Man rührt noch eine Std., giesst auf Eis, neutralisiert mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und extrahiert die wässerige Phase mit Methylenchlorid, das dann dreimal mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet wird. Man destilliert den grössten Teil des Methylenchlorides ab (Badtemp. 40–80°), kühlt dann den Destillationskühler auf –30° ab und destilliert das Produkt bei 60° Badtemp./15 Torr, bis der Rückstand sich zu zersetzen beginnt. Das Produkt scheidet sich im Kühler kristallin ab, (flüchtigere Bestandteile sammeln sich in der Vorlage): 9,2 g (26,8%), Smp. 56–59° (Lit. [3]: 79–81°).

1-(2-Norbornyl)-2,4,4,4-tetrafluor-1,3-diazabuten-(2) (*IIb*). Darstellungsmethode analog VIa. Aus 10 g (0,09 Mol) Norbornylfluorid, 21,5 g (0,35 Mol) Chlorcyan, 38,5 g (1,92 Mol) Fluorwasserstoff und 2,5 g (0,43 Mol) Kaliumfluorid erhält man 12,9 g IIb (63,8%), Smp. 60–61° (aus Petroläther).

$C_9H_{12}F_4N_2$	Ber.	C 48,37	H 5,38	F 33,75	N 12,44%
(225,1)	Gef.	,, 48,37	,, 5,49	,, 33,70	,, 12,46%

N-Cyclohexyl-N'-trifluormethyl-harnstoff (*IIIa*). 10 g (0,047 Mol) N-Cyclohexyl-2,4,4,4-tetrafluor-1,3-diazabuten-(2) werden in 20 ml konz. Schwefelsäure, die zuvor auf 0° gekühlt wird, eingetragen und 10 Min. bei Aussenkühlung gerührt. Die Temp. steigt auf etwa 25° an. Dann giesst man auf 60 g Eis, lässt 12 Std. stehen, filtriert und wäscht den Niederschlag mit 70 ml Wasser aus: 8,6 g (87%), Smp. 148–150° (Zers.) (aus Aceton). IR.-Spektrum: 3450 (NH), 1725 (C=O), 1528 (NH), 1140 (CF_3) cm^{-1}.

$C_8H_{13}F_3N_2O$	Ber.	C 45,71	H 6,24	F 27,11	N 13,33%
(210,20)	Gef.	,, 45,92	,, 6,31	,, 26,81	,, 13,31%

N-(2-Norbornyl)-N'-trifluormethyl-harnstoff (*IIIb*). Darstellungsmethode analog IIIa, (77%) Smp. 145 (Zers.) (aus Aceton). IR.-Spektrum: 3428 (NH), 1720 (C=O), 1522 (NH), 1137 (CF_3) cm^{-1}.

$C_9H_{13}F_3N_2O$	Ber. C 48,65	H 5,90	F 25,66	N 12,61%
(222,2)	Gef. ,, 48,70	,, 5,00	,, 25,38	,, 12,62%

Trifluormethylisocyanat (*IV*). In einem Kolben mit Kühlfalle (−60°) erhitzt man in einem langsamen Stickstoffstrom 26 g (0,124 Mol) N-Cyclohexyl-N'-trifluormethylharnstoff in einem Ölbad auf 180–190° (Badtemp.). Bei etwa 160° sintert die Kristallmasse unter Gasentwicklung: 5,1 g (36,5%), Sdp. −34°, Mol.-Gew.: 111 (Massenspektrum), IR.-Spektrum: 2304, 2272 (N=C=O), 1205 (CF_3) cm^{-1}. (Lit.: [4]).

N-Cyclohexyl-N'-trifluormethyl-carbodiimid (*V*). 21,2 g (0,1 Mol) IIa werden mit 300 ml 1N Natriumhydroxid 3 Std. bei 25° gerührt. Dann wird das abgeschiedene Öl abgetrennt, die wässerige Phase 3mal mit je 80 ml Äther extrahiert, mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und destilliert: 4 g (20,7%). Sdp. 50°/0,001 Torr, IR.-Spektrum: 2218 (N=C=N), 1190, 1163 (CF_3) cm^{-1}.

$C_8H_{11}F_3N_2$	Ber. C 49,00	H 5,76	F 29,66	N 14,57%
(192,2)	Gef. ,, 49,23	,, 5,79	,, 29,46	,, 14,38%

Cyclohexylharnstoff (*VI*). 5 g (0,023 Mol) werden in 100 ml Wasser und 2 ml konz. Salzsäure 15 Min. zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen erhält man 2,3 g (70%) weisse Kristalle, Smp. 180° (aus Wasser). IR.-Spektrum: 3532, 2425 (NH), 1681 (C=O), 1515 (NH) cm^{-1}.

$C_7H_{13}N_2O$ (141,19) Ber. C 59,56 H 9,28 N 19,84% Gef. C 59,77 H 9,40 N 19,70%

N-Cyclohexyl-N'-cyano-harnstoff (*VII*). 10,5 g (0,05 Mol) N-Cyclohexyl-N'-trifluormethylharnstoff (IIIa) werden in 80 ml konz. Ammoniumhydroxid unter Kühlung gelöst. Man lässt 10 Min. stehen, filtriert und gibt unter Kühlung 35 ml konz. Salzsäure hinzu. Filtration liefert 8,0 g VII (95%), Smp. 118–119° (aus Methanol). IR.-Spektrum: 3390 (NH), 2238 (C≡N), 1730, 1695 (C=O) cm^{-1}.

$C_8H_{13}N_3O$ (167,21) Ber. C 57,46 H 7,84 N 25,13% Gef. C 57,46 H 7,98 N 24,97%

N-Cyclohexyl-N''-diäthyl-biuret (*VIII*). Eine Suspension von 3,2 g (0,015 Mol) N-Cyclohexyl-N'-trifluormethyl-harnstoff in 25 ml 50-proz. wässeriger Diäthylaminlösung wird 20 Min. bei 25° gerührt, dann mit 35 ml konz. Salzsäure versetzt und filtriert: 2,7 g (75%) VIII, Smp. 110–112° (aus Methanol). IR.-Spektrum: 3460 (NH), 1690, 1661 (C=O), 1543 (NH) cm^{-1}.

$C_{12}H_{22}N_3O_2$ (240,32) Ber. C 59,79 H 9,23 N 17,49% Gef. C 59,83 H 9,59 N 17,32%

Wir danken Herrn Dr. J. SCHNELLER, GEIGY CHEMICAL CORPORATION, Ardsley, USA, für die Aufnahmen der ^{19}F-NMR.-Spektren.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] C. W. TULLOCK, D. D. COFFMAN & E. L. MUTTERTIES, J. Amer. chem. Soc. *86*, 357 (1964).
[2] D. PAWELLEK, Angew. Chem. *78*, 908 (1966).
[3] M. HANACK & W. KAISER, Liebigs Ann. Chem. *657*, 12 (1962).
[4] D. A. BARR & R. N. HAZELDINE, J. chem. Soc. *1956*, 3428.