

# Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Achte, völlig neu bearbeitete Auflage  
8th Edition

---

## **F** Perfluorhalogenorgano-Verbindungen der Hauptgruppenelemente

Teil 6 Verbindungen mit Stickstoff  
(Heterocyclische Verbindungen) (Fortsetzung)

Formelregister für Tl. 5 und 6

System-Nummer 5

1978

# Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Achte, völlig neu bearbeitete Auflage  
8th Edition

ENGLISCHE FASSUNG DER STICHWÖRTER NEBEN DEM TEXT:  
ENGLISH HEADINGS ON THE MARGINS OF THE TEXT:

H. J. KANDINER, SUMMIT, N. J.

DIE LITERATUR IST VOLLSTÄNDIG BIS ENDE 1975 AUSGEWERTET,  
IN VIELEN FÄLLEN DARÜBER HINAUS

LITERATURE CLOSING DATE: COMPLETELY UP TO THE END OF 1975,  
IN MANY INSTANCES MORE RECENT DATA HAVE BEEN CONSIDERED

Die vierte bis siebente Auflage dieses Werkes erschien im Verlag von  
Carl Winter's Universitätsbuchhandlung in Heidelberg

Library of Congress Catalog Card Number: Agr 25-1383

ISBN 3-540-93378-6 Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York  
ISBN 0-387-93378-6 Springer-Verlag, New York · Heidelberg · Berlin

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. im Gmelin Handbuch berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdruckes, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten.

Printed in Germany. — All rights reserved. No part of this book may be reproduced in any form—by photoprint, microfilm, or any other means—without written permission from the publishers.

© by Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg 1978 //

Gesamtherstellung Universitätsdruckerei H. Stürtz AG, Würzburg

## Foreword

The volumes part 5 and part 6 continue the series on perfluorhalogenoorgano compounds of the main group elements. Parts 1 through 4 appeared as volumes 9, 12, 24, and 25 in the New Supplement Series. Since the beginning of 1978, the New Supplement Series has been incorporated into the Main Series, and the perfluorhalogenoorgano compounds are to be found under "Fluorine."

The present volumes contain chemistry and physics of the perfluorhalogenoorgano heterocycles of nitrogen. The concepts for the volumes and the limitations to the material are the same as those of the preceding volumes. The chemical nomenclature, abbreviations, and definitions are explained in the forewords to part 1 and part 3 (given in part on the next page). At the back of part 6 is an empirical formula index for parts 5 and 6.

Many colleagues assisted me by making available reprints of original publications. Particular thanks are due R.E. Banks, R.D. Chambers, A. Fokin, R.N. Haszeldine, I.L. Knunyants, C.G. Krespan, W.J. Middleton, R.A. Mitsch, P.H. Ogden, J.M. Shreeve, and G.G. Yakobson. And I thank Dr. A. Kolasa for translations of Russian articles.

Bochum, December 1978

Alois Haas

### Part of the Foreword of Volume 24 (Part 3)

In the New Supplement Series to the 8th Edition of Gmelin, two further volumes are published in the series of perfluorohalogenoorgano compounds of the Main Group elements. Volume 24 contains chemistry and physics of the perfluorohalogenoorgano compounds of the elements P, As, Sb and Bi and Volume 25 that of the elements of the Main Group 1 to 4 (sine C). The conception as well as the limitations of the included material are analogous to those of Volumes 9 and 12 of the Gmelin New Supplement Series. A Formula Index for both Volumes 24 and 25 is included in Volume 25. On matters concerning chemical nomenclature, abbreviations and definitions used in the text one is referred to the Foreword to Volume 9 (see, in part, below). The following abbreviations are employed for the description of molecular vibrations:  $\nu$ =stretching vibration,  $\delta$ =deformation vibration,  $\rho$ =rocking vibration, and  $\tau$ =torsion vibration. The designation of the coupling constant is not uniform in the volumes: beside the accurate indication of the coupling nuclei, the abbreviation  ${}^zJ(A-B)$  is also used; the exponential  $z$  indicates, that the coupling of the nuclei A and B extends over  $z$  bonds. For the characterization of the splittings the following abbreviations are employed: d=doublet, tr=triplet, qu=quartet, qui=quintet, sext=sextet, sept=septet, oct=octet, and dec=decimal splitting.

### Part of the Foreword of Volume 9 (Part 1)

Rapid development of perfluoroorgano chemistry began in 1948 and continues to this day. A new branch of chemistry was thus created—uniting the structural and mechanistic concepts of organic chemistry with the procedural methods of inorganic chemistry. Rapid growth of the subject area makes it necessary now to provide a summarizing review of this entire field. However, definite limits must be established with respect to both organic and inorganic chemistry, in view of the many close associations with these fields. This will be done by planning to cover "Preparation", "Physical Properties", and "Chemical Reactions" for the perfluoroorgano- and perfluorohalogenoorgano-element compounds only. Perfluorohalogenoorgano groups are those which contain at least one fluorine atom, with the remaining valences being satisfied by the other halogens. The main group elements—excluding carbon, oxygen, and the halogens—are to be considered first. The fluorohalogen compounds of methane as such are to be described in Carbon D 2. Perfluorohalogenoorganic compounds of sulfur, selenium, and tellurium are being covered in the first two volumes of this series. The corresponding compounds of polonium have not been synthesized. The remaining main group elements (except for C, O, and halogens) will be covered in later volumes.

The nomenclature employed in these volumes is based heavily on IUPAC guidelines. It is, however, not entirely consistent, since pertinent considerations do give rise to specific exceptions. Aromatic and heterocyclic rings, as well as partly or completely hydrogenated rings, are illustrated without H atoms, in accordance with modern organic chemical notation. The voluminous subject matter is arranged on the basis of the Gmelin classification system.

The first volume concludes with the perfluorohalogenoorganodisulfanes, and covers aliphatic and cyclic perfluorohalogenoorganosulfur compounds (with oxidation state II) but excludes the sulfur compounds of boron, phosphorus, arsenic, antimony, silicon, and germanium, as well as the perfluorohalogenoorganosulfanes and the perfluoroorganomercaptometal compounds. The excluded compounds will be covered in the second volume, together with compounds of sulfur with oxidation states IV and VI, and the

perfluorohalogenoorgano compounds of selenium and tellurium. An Index will also be included in the second volume.

With relatively few exceptions, only primary reactions of the perfluorohalogenoorganoelement compounds are covered under "Chemical Reactions". The arrangement of the chemical reactions is not entirely consistent, and is based either on type of reaction or class of compound involved. Physical properties of the reaction products are given under "Chemical Reactions". Physical data are not presented for compounds which consist of perfluorohalogenoorganoelement-transition metal complexes. Intensity data are based on English abbreviations, as follows: s=strong, m=medium, w=weak, v=very, br=broad, and sh=shoulder. In regard to chemical shift in NMR spectra, the positive sign denotes a shift toward higher fields, if not otherwise specified.

## Vorwort

In der Serie „Perfluorhalogenorgano-Verbindungen der Hauptgruppenelemente“ erscheinen zwei weitere Bände (Teil 5 und Teil 6). Die bisher vorliegenden Bände (Teil 1 bis 4) erschienen als Band 9, 12, 24 und 25 im „Gmelin-Ergänzungswerk“. Dieses Ergänzungswerk ist seit Anfang 1978 in das Hauptwerk eingegliedert; die Perfluorhalogenorgano-Verbindungen sind unter „Fluor“ zu finden. Die vorliegenden Bände umfassen Chemie und Physik der Perfluorhalogenorgano-Heterocyclen des Stickstoffs. Konzept und Stoffabgrenzung sind denen der vorangegangenen vier Bände analog. Aufbau, chemische Nomenklatur, im Text verwendete Abkürzungen und Festlegungen sind im folgenden auszugsweise abgedruckten Vorwort von Teil 1 und Teil 3 erklärt. Auf den Textteil von Teil 6 folgt ein Summenformelregister für Teil 5 und Teil 6.

Viele Kollegen unterstützten mich durch Zusenden von Sonderdrucken und Patenten. Mein besonderer Dank gilt daher R.E. Banks, R.D. Chambers, A. Fokin, R.N. Haszeldine, I.L. Knunyants, C.G. Krespan, W.J. Middleton, R.A. Mitsch, P.H. Ogden, J.M. Shreeve und G.G. Yakobson. Frau Dr. A. Kolasa danke ich für die Übersetzung russischer Arbeiten.

Bochum, im Dezember 1978

Alois Haas

### Auszug aus dem Vorwort zu Band 24 (Teil 3)

Im Ergänzungswerk zur 8. Auflage des Gmelin erscheinen in der Serie Perfluorhalogenorgano-Verbindungen der Hauptgruppenelemente zwei weitere Bände. Band 24 umfaßt Chemie und Physik der Perfluorhalogenorgano-Verbindungen der Elemente P, As, Sb und Bi, Band 25 die der Elemente der 1. bis 4. Hauptgruppe (mit Ausnahme von C). Konzeption und Stoffabgrenzung sind denen der Bände 9 und 12 des Gmelin-Ergänzungswerkes analog. Auf den Textteil des Bandes 25 folgt ein Summenformelregister für die Bände 24 und 25. Bezüglich Aufbau, chemischer Nomenklatur, im Text verwendeter Abkürzungen und Festlegungen wird auf das Vorwort des Bandes 9 (im folgenden auszugsweise abgedruckt) verwiesen. Für die Beschreibung von Molekülschwingungen werden nachfolgende Abkürzungen benutzt: Es stehen  $\nu$  für Valenzschwingung,  $\delta$  für Deformationsschwingung,  $\rho$  für Schaukelschwingung und  $\tau$  für Torsionsschwingung. Die Bezeichnung der Kopplungskonstanten ist in den Bänden nicht einheitlich, da neben der genauen Angabe der miteinander koppelnden Kerne auch noch die verkürzte Schreibweise  ${}^zJ(A-B)$  benutzt wird. Der vorgestellte Exponent  $z$  weist darauf hin, daß die Kerne A und B über  $z$ -Bindungen koppeln. Zur Charakterisierung der Aufspaltungsmuster werden die Abkürzungen  $d$  für Dublett,  $tr$  für Triplet,  $qu$  für Quartett,  $qui$  für Quintett,  $sext$  für Sextett,  $sept$  für Septett,  $oct$  für Oktett und  $dez$  für Dezett genommen.

### Auszug aus dem Vorwort zu Band 9 (Teil 1)

Eine rasche Entwicklung der Perfluororgano-Elementchemie setzte nach 1948 ein, die bis heute noch nicht abgeschlossen ist. Dadurch entstand bald ein neuer Zweig der Chemie, der die strukturellen und mechanistischen Vorstellungen der organischen Chemie mit Arbeitsmethoden der anorganischen Chemie vereinigte. Das schnelle Anwachsen dieses Stoffes machte es notwendig, ihn zusammenfassend darzustellen. Da sowohl zur anorganischen als auch zur organischen Chemie fließende Übergänge bestehen, mußte zu beiden Zweigen der Chemie eine Abgrenzung vorgenommen werden. Dies wurde dadurch erreicht, daß nur perfluorierte und perfluorhalogenierte Organoelement-Verbindungen mit Darstellung, physikalischen Eigenschaften und chemischem Verhalten abgehandelt werden. Perfluorhalogenorgano-Reste sind solche, die mindestens ein Fluoratom enthalten, wobei die restlichen Valenzen durch die übrigen Halogene abgesättigt werden. Zunächst sind die Hauptgruppenelemente mit Ausnahme des Kohlenstoffs, Sauerstoffs und der Halogene berücksichtigt worden. Fluorhalogenverbindungen des Methans werden in „Kohlenstoff“ D 2 beschrieben. In den ersten beiden Bänden dieser Serie werden die Perfluorhalogenorgano-Elementverbindungen des Schwefels, Selens und Tellurs (vom Polonium sind derartige Stoffe nicht synthetisiert worden), in weiteren Bänden die restlichen Hauptgruppenelemente (ohne C, O und Halogene) abgehandelt.

Die in den Bänden benutzte Nomenklatur lehnt sich an die Richtlinien der IUPAC an. Sie ist jedoch nicht einheitlich, da sachliche Erwägungen zu Abweichungen Anlaß gaben. Aromatische Cyclen und Heterocyclen sowie teilweise oder vollständig hydrierte Ringe sind entsprechend der modernen Schreibweise der organischen Chemie ohne H-Atome dargestellt. Die Gliederung des umfangreichen Stoffes erfolgte in Anlehnung an die Systemnummern des Gmelin.

Der erste Band schließt mit den Perfluorhalogenorganodisulfanen ab und enthält die aliphatische und cyclische Perfluorhalogenorgano-Chemie des Schwefels der Oxidationsstufe II mit Ausnahme von Schwefelverbindungen des Bors, Phosphors, Arsens, Antimons, Siliciums, Germaniums, der Perfluorhalogenorganosulfane und Perfluororganomercaptometall-Verbindungen. Im zweiten Band werden die oben erwähnten Ausnahmen und die Verbindungen des Schwefels der Oxidationsstufe IV und VI einschließlich der Perfluorhalo-

genorgano-Verbindungen des Selens und Tellurs abgehandelt. Dem zweiten Band wird ein Register beigegeben.

Im chemischen Verhalten werden, von wenigen Ausnahmen abgesehen, nur Primärreaktionen der Perfluorhalogenorgano-Elementverbindungen berücksichtigt. Die Anordnung der chemischen Reaktionen ist nicht einheitlich und erfolgt entweder nach Reaktionstypen oder nach Titelverbindungen. Die physikalischen Eigenschaften der Reaktionsprodukte werden in den Kapiteln „Chemisches Verhalten“ angegeben. Nicht aufgeführt werden physikalische Daten der Verbindungen, die aus Perfluorhalogenorgano-Elementverbindungen und Übergangsmetallkomplexen entstehen. Intensitätsangaben erfolgen in Anlehnung an die im Angelsächsischen gebräuchlichen Abkürzungen. Es bedeuten s=strong=stark, m=medium=mittel, w=weak=schwach, v=very=sehr, br=broad=breit, 'sh=shoulder=Schulter. Das Vorzeichen der chemischen Verschiebung im NMR-Spektrum ist, wenn nicht anders erwähnt, so gewählt, daß positives Vorzeichen Verschiebung nach höherem Feld bedeutet.

**Table of Contents**  
(Inhaltsverzeichnis s. S. III)

	Page
<b>Perfluorohalogenoorgano-Nitrogen Heterocycles (Continuation)</b>	
4.1.2 Six-membered Heterocycles with One N Atom and Other Hetero Atoms . . . . .	1
Formation. Preparation . . . . .	1
Physical Properties . . . . .	5
Chemical Reactions . . . . .	11
Pyrolysis. Photolysis . . . . .	11
Solvolytic Oxidation. Hydrogenation. Reaction with $\text{CF}_3\text{NO}$ and $\text{HBr}$ . . . . .	11
4.1.3 Uses of the Six-membered Heterocycles with One N Atom . . . . .	13
<b>4.2 Six-membered Heterocycles with Two N Atoms . . . . .</b>	<b>14</b>
4.2.1 Formation. Preparation . . . . .	14
1,2-Diazines (Pyridazines) . . . . .	14
1,3-Diazines (Pyrimidines) . . . . .	19
Perfluorohalogenopyrimidines . . . . .	19
Perfluorohalogenoorganopyrimidines . . . . .	22
1,4-Diazines (Pyrazines) . . . . .	28
Diazabicyclo Compounds . . . . .	32
4.2.2 Physical Properties . . . . .	33
4.2.3 Chemical Reactions . . . . .	55
Pyrolysis, Photolysis, and Isomerization . . . . .	55
Reactions with Perfluoroolefins, Chlorine, $\text{HCl}$ , $\text{HBr}$ , and $\text{AlBr}_3$ . Hydrolysis . . . . .	57
Nucleophilic Substitution Reactions . . . . .	57
Reduction Reactions. Reactions with $\text{Mg}$ and $\text{HCOOH}$ . . . . .	69
Condensation Reactions with $\text{CH}_3\text{I}$ , Glyoxal or Polyglyoxal, Acetone, Ethyl Orthoformate, and with $\text{Fe}$ in $\text{CH}_3\text{COOH}$ . . . . .	70
Reactions of Tetrafluoropyridazine with Transition Metal Carbonyls . . . . .	72
Acylation of Dyes with Trifluorochloropyrimidine . . . . .	72
Uses . . . . .	72
<b>4.3 Six-membered Rings with Three N Atoms . . . . .</b>	<b>74</b>
4.3.1 Formation. Preparation . . . . .	74
Di-, Tetra-, and Hexahydro-1,3,5-triazines . . . . .	74
1,3,5-Triazines . . . . .	77
Perfluorohalogenotriazines . . . . .	77
Perfluorohalogenoorgano-substituted Triazines . . . . .	78
Mono- and Bis(perfluorohalogenoorgano)-substituted Triazines . . . . .	78
Tris(perfluorohalogenoorgano)-substituted Triazines . . . . .	81
Bridged 1,3,5-Triazines . . . . .	89
Rings with Three N Atoms and Other Heteroatoms . . . . .	94
4.3.2 Physical Properties . . . . .	94
4.3.3 Chemical Reactions . . . . .	111
Thermal Stability. Hydrolysis. Alcoholysis and Fluorination . . . . .	111
Condensation and Substitution Reactions . . . . .	112
Photochemically Induced Reactions . . . . .	113
Reactions of $(\text{CF}_2\text{NCl})_3$ . . . . .	114
Uses and Physiological Properties . . . . .	114
<b>4.4 Polymeric Perfluoroorgano Triazines . . . . .</b>	<b>117</b>
<b>4.5 Six-membered Heterocycles with Four N Atoms (Tetrazines) . . . . .</b>	<b>122</b>
<b>5 Fused Perfluorohalogenoorgano-Nitrogen Heterocycles . . . . .</b>	<b>123</b>

	Page
<b>5.1 Formation. Preparation</b> . . . . .	123
<b>5.2 Physical Properties</b> . . . . .	137
<b>5.3 Chemical Reactions</b> . . . . .	153
5.3.1 Pyrolysis. Thermal Stability. Hydrolysis. Isomerization . . . . .	158
5.3.2 Reactions with Mg, CuSO <sub>4</sub> , KMnO <sub>4</sub> and n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li . . . . .	158
5.3.3 Diazotizations. Reductions. Reactions with Benzaldehyde. Xanthidrol, and Organyl Halides . . . . .	159
5.3.4 Methylation with CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> and (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	159
5.3.5 Reactions with [(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]NCl, [CH <sub>3</sub> C(O)] <sub>2</sub> O, RNH <sub>2</sub> , and R <sub>2</sub> NH . . . . .	160
5.3.6 Reactions with CH <sub>3</sub> OH or CH <sub>3</sub> ONa . . . . .	160
<b>5.4 Biochemical Behavior and Uses</b> . . . . .	161
<b>6 Perfluorohalogenoorgano Nitrogen Heterocycles with More than Six   Atoms in the Ring</b> . . . . .	165
<b>Empirical Formula Index</b> . . . . .	168
<b>Conversion Table</b> . . . . .	195

## Inhaltsverzeichnis

(Table of Contents see page I)

	Seite
<b>Perfluorhalogenorgano-Stickstoff-Verbindungen (Fortsetzung)</b>	
4.1.2 Sechsgliedrige Heterocyclus mit einem N-Atom und weiteren Heteroatomen . . . . .	1
Bildung und Darstellung . . . . .	1
Physikalische Eigenschaften . . . . .	5
Chemisches Verhalten . . . . .	11
Pyrolyse, Photolyse . . . . .	11
Solvolyse, Oxidation, Hydrierung, Umsetzung mit $\text{CF}_3\text{NO}$ und $\text{HBr}$ . . . . .	11
4.1.3 Verwendung der sechsgliedrigen Heterocyclus mit einem N-Atom . . . . .	13
<b>4.2 Sechsgliedrige Heterocyclus mit zwei N-Atomen . . . . .</b>	<b>14</b>
4.2.1 Bildung und Darstellung . . . . .	14
1,2-Diazine (Pyridazine) . . . . .	14
1,3-Diazine (Pyrimidine) . . . . .	19
Perfluorhalogenpyrimidine . . . . .	19
Perfluorhalogenorgano-pyrimidine . . . . .	22
1,4-Diazine (Pyrazine) . . . . .	28
Diazabicyclo-Verbindungen . . . . .	32
4.2.2 Physikalische Eigenschaften . . . . .	33
4.2.3 Chemisches Verhalten . . . . .	55
Pyrolyse, Photolyse und Isomerisierung . . . . .	55
Umsetzungen mit Perfluorolefinen, Chlor, $\text{HCl}$ , $\text{HBr}$ und $\text{AlBr}_3$ , Hydrolyse . . . . .	57
Nucleophile Substitutionsreaktionen . . . . .	57
Reduktionsreaktionen, Umsetzungen mit $\text{Mg}$ und $\text{HCOOH}$ . . . . .	69
Kondensationsreaktionen mit $\text{CH}_3\text{I}$ , Glyoxal bzw. Polyglyoxal, Aceton, Äthylorthoformiat und mit $\text{Fe}$ in $\text{CH}_3\text{COOH}$ . . . . .	70
Reaktionen von Tetrafluorpyridazin mit Übergangsmetallcarbonylen . . . . .	72
Acylierungen von Farbstoffen mit Trifluorchlorpyrimidin . . . . .	72
Verwendung . . . . .	72
<b>4.3 Sechsgliedrige Ringe mit drei N-Atomen (1,3,5-Triazine) . . . . .</b>	<b>74</b>
4.3.1 Bildung und Darstellung . . . . .	74
Di-, Tetra- und Hexahydro-1,3,5-triazine . . . . .	74
1,3,5-Triazine . . . . .	77
Perfluorhalogen-triazine . . . . .	77
Perfluorhalogenorgano-substituierte Triazine . . . . .	78
Mono- und Bis(perfluorhalogenorgano)-substituierte Triazine . . . . .	78
Tris(perfluorhalogenorgano)-substituierte Triazine . . . . .	81
Verbrückte 1,3,5-Triazine . . . . .	89
Ringe mit drei N-Atomen und weiteren Heteroatomen . . . . .	94
4.3.2 Physikalische Eigenschaften . . . . .	94
4.3.3 Chemisches Verhalten . . . . .	111
Thermische Beständigkeit, Hydrolyse, Alkohololyse und Fluorierungen . . . . .	111
Kondensations- und Substitutionsreaktionen . . . . .	112
Photochemisch induzierte Reaktionen . . . . .	113
Reaktionen von $(\text{CF}_2\text{NCl})_3$ . . . . .	114
Anwendung und physiologische Eigenschaften . . . . .	114
<b>4.4 Polymere Perfluororganotriazine . . . . .</b>	<b>117</b>
<b>4.5 Sechsgliedrige Heterocyclus mit vier N-Atomen (Tetrazine) . . . . .</b>	<b>122</b>
<b>5 Kondensierte Perfluorhalogenorgano-Stickstoff-Heterocyclus . . . . .</b>	<b>123</b>

	Seite
<b>5.1 Bildung und Darstellung</b> . . . . .	123
<b>5.2 Physikalische Eigenschaften</b> . . . . .	137
<b>5.3 Chemisches Verhalten</b> . . . . .	153
5.3.1 Pyrolyse, thermische Beständigkeit, Hydrolyse und Isomerisierungen . . . . .	158
5.3.2 Reaktionen mit Mg, CuSO <sub>4</sub> , LiAlH <sub>4</sub> , KMnO <sub>4</sub> und n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li . . . . .	158
5.3.3 Diazotierungen, Reduktionen, Umsetzungen mit Benzaldehyd, Xanthhydrol und Organylhalogeniden . . . . .	159
5.3.4 Methylierungen mit CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> und (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	159
5.3.5 Umsetzungen mit [(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]NCl, [CH <sub>3</sub> C(O)] <sub>2</sub> O, RNH <sub>2</sub> und R <sub>2</sub> NH . . . . .	160
5.3.6 Umsetzungen mit CH <sub>3</sub> OH bzw. CH <sub>3</sub> ONa . . . . .	160
<b>5.4 Biochemisches Verhalten und Verwendung</b> . . . . .	161
<b>6 Perfluorhalogenorgano-Stickstoff-Heterocyclen mit mehr als sechs Atomen im Ring</b> . . . . .	165
<b>Summenformelregister</b> . . . . .	168
<b>Umrechnungstabelle</b> . . . . .	195

## Perfluorhalogenorgano-Stickstoff-Heterocyclen (Fortsetzung)

### 4.1.2 Sechsgliedrige Heterocyclen mit einem N-Atom und weiteren Heteroatomen

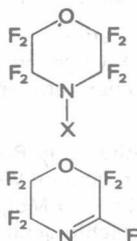
#### 4.1.2.1 Bildung und Darstellung

4-H-Octafluormorpholin X=H

Nonafluormorpholin X=F

4-Nitrooctafluormorpholin X=NO<sub>2</sub>

Perfluor-5,6-dihydro-2H-1,4-oxazin



Nonafluormorpholin und HMn(CO)<sub>4</sub> werden in einem Bombenrohr in 4 h von -196 auf -30 °C und anschließend von -30 auf 50 °C (8 h) erwärmt. Unter CO-Entwicklung entstehen 67% 4-H-Octafluormorpholin [1]. Durch Elektrofluorierung einer Lösung von 2 Mol-% Morpholin in HF bei 5.0 V und 20 A erhält man 8% Nonafluormorpholin [2], das auch analog mit einer Lösung von 3.3 Mol-% Morpholin bei 5.2 V und 29.4 A synthetisiert werden kann [4]; Darstellung unter ähnlichen Bedingungen s. [3]. Die Nitrierung des 4-H-Octafluormorpholins erfolgt mit rauchendem HNO<sub>3</sub> in [CF<sub>3</sub>C(O)]<sub>2</sub>O zunächst bei 0 °C, dann bei 40 °C (2 h rühren) zu 83% 4-Nitrooctafluormorpholin [1].

Das Dihydro-1,4-oxazin wird erhalten durch Pyrolyse von Nonafluormorpholin bei 500 bis 600 °C in Pt- oder Weichstahlgefäßen (Ausbeute 29%) [2] sowie von Perfluor-(4-morpholinoxy-morpholin), durch Fluorierung von 4-H-Octafluormorpholin bei 20 °C (16 h) in Gegenwart von H<sub>2</sub>O-freiem KF (95% Ausbeute), durch Umsetzen von 4-H-Octafluormorpholin mit HMn(CO)<sub>4</sub> bei 20 °C (24 h) in 29% Ausbeute [1].

Ebenso führt die Chlorierung des 4-H-Octafluormorpholins in Gegenwart von H<sub>2</sub>O-freiem KF beim Erhitzen auf 100 °C (1 h), 200 °C (1 h), 250 °C (1 h) und schließlich 325 °C (1 h) unter anderem zum 1,4-Oxazin (35% Ausbeute) [1], das auch durch Enthalo-genierung von Nonafluormorpholin mit Dicyclopentadienyleisen in (CF<sub>2</sub>=CFCl)<sub>4</sub> bei 20 °C (0.75 h) in 42% Ausbeute erhalten wird [16].

Perfluor-(4-vinylmorpholin) R=CF=CF<sub>2</sub>

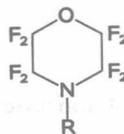
Perfluor-(4-methylmorpholin) R=CF<sub>3</sub>

Perfluor-(4-äthylmorpholin) R=C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>

Perfluor-[4-(1',2'-dibromäthyl)-morpholin] R=CFBrCF<sub>2</sub>Br

Perfluor-(4-propylmorpholin) R=CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>

Perfluor-(4-isopropylmorpholin) R=CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>



Six-membered Heterocycles with One N Atom and Other Hetero Atoms Formation. Preparation

*Formation.  
Preparation*

**Perfluor-(4-butylmorpholin)**  $R = CF_2CF_2CF_2CF_3$

**Perfluor-(4-pentylmorpholin)**  $R = CF_2(CF_2)_3CF_3$

**Perfluor-(4-heptylmorpholin)**  $R = CF_2(CF_2)_5CF_3$

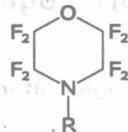
**Perfluor-(4-octylmorpholin)**  $R = CF_2(CF_2)_6CF_3$

**Perfluor-(4-nonylmorpholin)**  $R = CF_2(CF_2)_7CF_3$

**Perfluor-(4-decylmorpholin)**  $R = CF_2(CF_2)_8CF_3$

**Perfluor-(4-dodecylmorpholin)**  $R = CF_2(CF_2)_{10}CF_3$

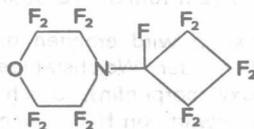
**Perfluor-(4-fluorcarbonylmorpholin)**  $R = C(O)F$



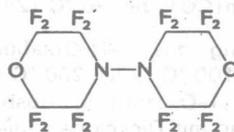
Die Gasphasenpyrolyse von Perfluor-(4-cyclobutylmorpholin) bei 700 °C in einem Pt-Rohr führt zu 86% Perfluor-(4-vinylmorpholin), das unter dem Einfluß von UV-Licht (Hanovia S 500-Lampe)  $Br_2$  addiert und in 83% Ausbeute Perfluor-[4-(1',2'-dibrom-äthyl)-morpholin] liefert [6].

Allgemein eignet sich zur Synthese der Perfluor-(4-alkylmorpholine) die Elektrofluorierung, die 4-Alkylmorpholine in perfluorierte Verbindungen umwandelt. So führt die Elektrofluorierung von 4-Methylmorpholin (2.0 Mol-% in HF) bei 5.0 bis 5.1 V und 4.2 A zu Perfluor-(4-methylmorpholin) [4]. Nachfolgend werden R, Stromdurchfluß in Faraday und Ausbeute angegeben; die Elektrolyse erfolgt bei 4 bis 6 V und 2.2 A/dm<sup>2</sup> [7] bzw. 4.5 bis 5.5 V und 0.013 A/cm<sup>2</sup> [8]: R=n-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, -, 85%; R=CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -, 82% (bestehend aus 22% n-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub> und 78% CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) [7]; R=n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, 10, 40%; R=n-C<sub>5</sub>F<sub>11</sub>, 9, 44%; R=n-C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>, 10, 21% [8]; R=n-C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>, -, 73% [7]; R=n-C<sub>10</sub>F<sub>21</sub>, 9, 6% [8]; R=n-C<sub>12</sub>F<sub>25</sub>, -, 41% [7]. In einer Monozelle mit Ni-Elektroden werden Lösungen von N-Alkylmorpholinen (Alkyl=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) in HF bei 4.8 bis 5.5 V unter Rühren mittels eines He-Stromes (50 ml/m) zu Perfluor-4-methyl- bzw. 4-äthylmorpholin umgesetzt [3]. Die Elektrofluorierung von 4-Chlorcarbonylmorpholin (1.1% in HF) bei 4.8 bis 5.0 V, Durchschnittsstromstärke 10 A (170 F) liefert Perfluor-(4-fluorcarbonylmorpholin) [9].

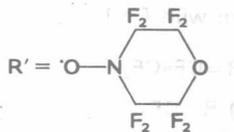
**Perfluor-(4-cyclobutylmorpholin)**



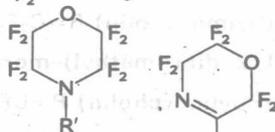
**Perfluor-(4,4'-bimorpholyl)**



**Perfluormorpholin-4-oxyl**  
(im folgenden mit R' bezeichnet)



**Perfluor-(4-morpholinoxy-morpholin)**

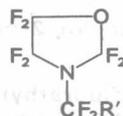


**Perfluor-(3-morpholinoxy-5,6-dihydro-2H-1,4-oxazin)**

Literatur s. S. 13

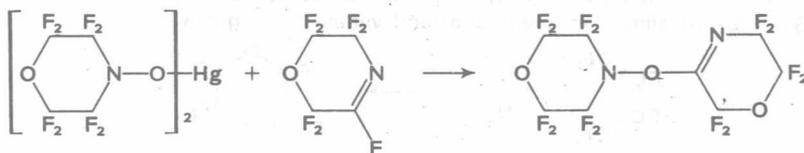
Perfluor-(6-morpholinoxy-5-oxa-2-azahex-1-en)  $R'CF_2OCF_2CF_2N=CF_2$ Perfluor-(6-morpholinoxy-5-oxa-2-azahex-2-en)  $R'CF_2OCF_2CF=NCF_3$ Perfluor-(4-morpholinoxy-3-oxabutyramid)  $R'CF_2OCF_2C(O)NH_2$ Perfluor-(4-morpholinoxy-3-oxa-buttersäure)  $R'CF_2OCF_2COOH$ Perfluormorpholyl-4-nitrit  $R'NO$ 

Perfluor-(morpholinoxy-3'-oxazolidinyl-methan)

Perfluor-[1,2-bis(morpholinoxy)-äthan]  $R'CF_2CF_2R'$ Perfluor-[bis(morpholinoxy)]-quecksilber  $R'_2Hg$ 

Die Photolyse von Nonafluormorpholin in Gegenwart von Perfluorcyclobuten, in einem 25 l-Reaktor (90 h) führt zu 50% Perfluor-(4-cyclobutylmorpholin) und 12% Perfluor-(4,4'-bimorpholyl). Bestrahlt man ein Gemisch aus  $O_2$  und Nonafluormorpholin in einem 1 l-Reaktor (20 h), so fallen 59% Perfluor-(4-morpholinoxy-morpholin) und geringe Mengen Perfluor-5,6-dihydro-2H-1,4-oxazin an. Perfluor-(4-morpholinoxy-morpholin) wandelt sich beim Erhitzen auf 140 °C. (Badtemperatur) in Perfluormorpholin-4-oxyl um. Die Fraktionierung des ursprünglichen, farblosen Destillationsrückstandes über eine Semimicro-Vigreuxkolonne führt zu einer ungesättigten Verbindung, vermutlich Perfluor-(6-morpholinoxy-5-oxa-2-azahex-1-en), die beim Aufbewahren an feuchter Luft in Perfluor-(4-morpholinoxy-3-oxabutyramid) übergeht. Bestrahlt man Nonafluormorpholin ohne Zusatz in einem 1 l-Reaktor, so entsteht ein bei -23 °C auffangbares Kondensat (63%) aus Perfluor-(4,4'-bimorpholyl) und Perfluor-(4-morpholinoxy-morpholin). Das Gemisch liefert beim Erwärmen in einem Bombenrohr auf 160 °C (10 h) Perfluormorpholin-4-oxyl. Die in einem Bombenrohr bei 160 °C (10 h) durchgeführte Pyrolyse von Perfluor-(4-morpholinoxy-morpholin) liefert 25% Perfluormorpholin-4-oxyl, 36% Perfluor-(5,6-dihydro-2H-1,4-oxazin), 7% Perfluor-(4,4'-bimorpholyl) und ein Gemisch aus 69% Perfluor-(6-morpholinoxy-5-oxa-2-azahex-2-en) und Perfluor-(6-morpholinoxy-5-oxa-2-azahex-1-en). Die Strömungspyrolyse in einem Pt-Rohr bei 165 °C/2 Torr ergibt 16% Perfluormorpholin-4-oxyl, 17% Perfluor-5,6-dihydro-2H-1,4-oxazin, 4% Perfluor-(4,4'-bimorpholyl) und 19% Perfluor-(6-morpholinoxy-5-oxa-2-azahex-1-en). Hauptprodukt (55%) ist jedoch eine farblose Flüssigkeit, die  $^{19}F$ -NMR-spektroskopisch als Perfluor-(4-morpholinoxy-3-oxa-buttersäure) identifiziert wurde. Erwärmen eines Gemisches von NO und Perfluormorpholin-4-oxyl von -196 auf 20 °C führt zu 63% des entsprechenden Nitrits. Analog addiert  $CF_2=CF_2$  zwei Mol des Radikals quantitativ zu Perfluor-[1,2-bis(morpholinoxy)-äthan] [6].

Bei 20 °C setzt sich Perfluormorpholin-4-oxyl mit Hg zum entsprechenden Salz um. Dieses reagiert mit dem 1,4-Oxazin gemäß:



Physikalische Daten werden für beide Substanzen nicht aufgeführt [10].

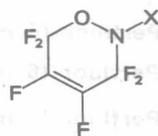
Literatur s. S. 13

Formation.  
Preparation

Perfluor-(2-methyl-3,6-dihydro-2H-1,2-oxazin)  $X=CF_3$

2-(Chlordifluormethyl)-hexafluor-3,6-dihydro-2H-1,2-oxazin  $X=CF_2Cl$

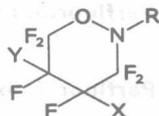
2-(2'-Nitrotetrafluoräthyl)-hexafluor-3,6-dihydro-2H-1,2-oxazin  $X=CF_2CF_2NO_2$



Perfluor-(2-methyl-tetrahydro-2H-1,2-oxazin)  $R=CF_3, X=Y=F$

Perfluor-(4,5-dichlor-2-methyl-3,4,5,6-tetrahydro-2H-1,2-oxazin)  $R=CF_3, X=Y=Cl$

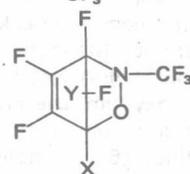
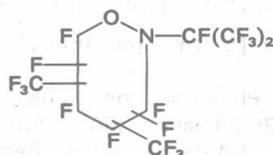
2-(2'-Nitrotetrafluoräthyl)-4,5-dibrom-hexafluor-3,4,5,6-tetrahydro-2H-1,2-oxazin  $R=CF_2CF_2NO_2, X=Y=Br$



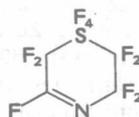
2-Heptafluorisopropyl-bis(trifluormethyl)-1,2-oxaza-perfluorocyclohexan

7-Chlor-1,4,5,6,7-pentafluor-3-trifluormethyl-2-oxa-3-azabicyclo[2.2.1]hept-5-en  $X=F, Y=Cl$

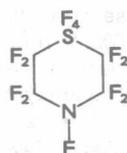
1-Chlor-4,5,6,7,7-pentafluor-3-trifluormethyl-2-oxa-3-azabicyclo[2.2.1]hept-5-en  $X=Cl, Y=F$



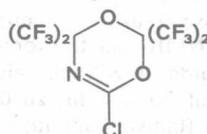
1,1,1,1-Tetrafluor-perfluor-3,6-dihydro-2H-1,4-thiazin



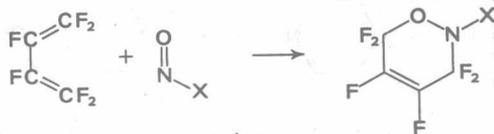
1,1,1,1-Tetrafluor-4-fluor-perfluor-perhydro-1,4-thiazin



6-Chlor-2,2,4,4-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,5-dioxazin



In einer Diels-Alder-Reaktion kondensiert  $CF_2=CFCF=CF_2$  mit  $CF_3NO$  zu Perfluor-(2-methyl-3,6-dihydro-2H-1,2-oxazin). Bei  $-78^\circ C$  (1000 h) werden 46%, bei  $-7^\circ C$  (72 h), 77%, bei  $20^\circ C$  (8 h) 86% und bei  $80^\circ C$  (3 h) 97% 1,2-Oxazin erhalten. Diese Synthese ist allgemein anwendbar und verläuft [11] gemäß:



Literatur s. S. 13