

Herrn Professor H. J. Emeléus zum 65. Geburtstag gewidmet

Stickstoff-oxidfluoride, d.h. Verbindungen mit der Atomgruppierung O–N–F, wie Nitrosyl- und Nitrylfluorid sind schon lange bekannt. Struktur, physikalische und chemische Eigenschaften dieser Verbindungen sind jedoch erst in jüngerer Zeit eingehender untersucht worden, nachdem deren mögliche Eignung als Raketentreibstoffe erkannt worden war. Mehrere neue Stickstoff-oxidfluoride wurden in den letzten Jahren entdeckt, z.B. die Difluorhydroxylamine RONF_2 und das Trifluoraminoxid F_3NO . Eine weitere wichtige Entwicklung der O–N–F-Chemie wurde mit den chemisch sehr vielseitigen Addukten von Fluorwasserstoff mit NOF und NO_2F eingeleitet. – Die Verbindung O_2NOF , obwohl kein Stickstoff-oxidfluorid, wird in den Rahmen dieses Aufsatzes einbezogen, da sie insbesondere zu NO_2F in enger Beziehung steht.

A. Einführung

Obwohl die einfachsten Stickstoff-oxidfluoride NOF [1] und NO_2F [2] schon seit über 60 bzw. nahezu 40 Jahren bekannt sind, ist die Chemie dieser Verbindungen erst neuerdings eingehender untersucht worden [3, 4]. Sie galten lange Zeit als Kuriositäten. Erst nachdem Verbindungen mit NF-Bindungen als potentielle Raketentreibstoffe erkannt worden waren, setzte – etwa ab 1960 – die systematische Untersuchung der Stickstoff-oxidfluoride ein. Seither wurden neben Verbesserungen an den Syntheseverfahren der bekannten Stickstoff-oxidfluoride neue Verbindungstypen mit O–N–F-Gruppierung aufgefunden, von denen vor allem das Trifluoraminoxid F_3NO zu erwähnen ist, über das 1966/67 fast gleichzeitig von mehreren Arbeitsgruppen berichtet wurde.

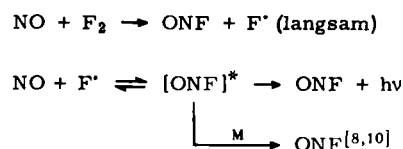
B. Oxidfluoride des Stickstoffs

1. Nitrosylfluorid, NOF

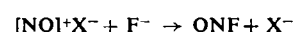
1.1. Darstellung

NOF wurde zuerst von Ruff durch Fluorierung von Nitrosylchlorid mit Silberfluorid [1] bei Raumtemperatur, später auch durch Gasphasenreaktion aus Stickoxid und Fluor [2] dargestellt. Die direkte Synthese wird normalerweise in Reaktionsgefäßen aus Polytetrafluoräthylen, Kupfer oder Nickel durchgeführt [2, 5, 6]; die sehr schnelle und quantitative Reaktion

tion [7] $2 \text{NO} + \text{F}_2 \rightarrow 2 \text{ONF}$, $\Delta H_{298}^0 = -74,8 \text{ kcal/mol}$ [8] verläuft unter Emission von sichtbarem Licht [9]. Das Emissionsspektrum des NOF ist kontinuierlich mit einem Maximum bei 6095 Å [8]. Der folgende Mechanismus ist vorgeschlagen worden [9]:

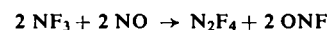


Andere Syntheseverfahren beruhen auf der Reaktion einiger leicht zugänglicher Nitrosylsalze mit Alkalifluoriden bei erhöhter Temperatur (200–300 °C) nach



mit $\text{X}^- = [\text{BF}_4]^-$ [11] (vgl. auch [7, 12]), $[\text{SbF}_6]^-$ [13], $1/2 [\text{S}_2\text{O}_7]^{2-}$ [6]. Auch N_2O_4 ($\approx [\text{NO}]^+[\text{NO}_3]^-$) fügt sich in dieses Schema ein; es liefert NOF bei der Umsetzung mit $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$ [14], KF oder CsF [15].

NOF entsteht als Hauptprodukt im Verlauf der Synthese von Tetrafluorhydrazin [16–19] nach



bei 500–800 °C in einem Durchflußreaktor.

[7] W. Kwasnik in G. Brauer: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Band 1. F. Enke, Stuttgart 1960, S. 178.

[8] H. J. Bertin, Dissertation Abstr. 17, 2432 (1957); H. S. Johnston u. H. J. Bertin, J. Amer. chem. Soc. 81, 6402 (1959).

[9] H. S. Johnston u. H. J. Bertin, J. molecular Spectroscopy 3, 683 (1959).

[10] D. Rapp u. H. S. Johnston, J. chem. Physics 33, 695 (1960).

[11] G. Balz u. E. Malländer, Z. anorg. allg. Chem. 217, 161 (1934).

[12] S. Andreades, J. org. Chemistry 27, 4157 (1962).

[13] O. Ruff, K. Stäuber u. H. Graf, Z. anorg. allg. Chem. 58, 325 (1908).

[14] F. Seel u. H. Massat, Z. anorg. allg. Chem. 280, 186 (1955).

[15] C. T. Ratcliffe u. J. M. Shreeve, Chem. Commun. 1966, 674.

[16] E. M. Atadan u. F. D. Marsh, Franz. Pat. 1277471 (23. Okt. 1961), duPont.

[*] Dr. R. Schmutzler

Department of Chemistry, University of Technology
Loughborough, Leicestershire (England)

[1] O. Ruff u. K. Stäuber, Z. anorg. allg. Chem. 47, 190 (1905).

[2] O. Ruff, W. Menzel u. W. Neumann, Z. anorg. allg. Chem. 208, 293 (1932).

[3] C. J. Hoffman u. R. G. Neville, Chem. Reviews 62, 1 (1962).

[4] C. Woolf, Advances Fluorine Chem. 5, 1 (1965).

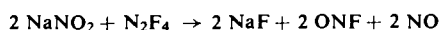
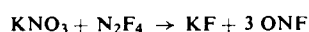
[5] A. V. Faloon u. W. B. Kenna, J. Amer. chem. Soc. 73, 2937 (1951).

[6] G. A. Sokol'skii u. I. L. Knunyants, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1960, 779.

Äquimolare Mengen von NOF und NF₃ werden bei der Reaktion von Distickstoffmonoxid mit Fluor^[20,21] im Temperaturbereich von 300–800 °C gebildet.



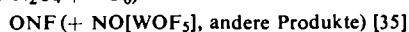
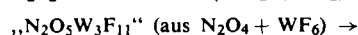
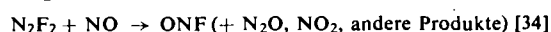
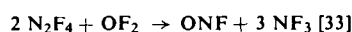
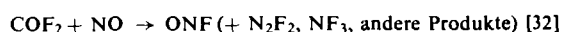
Die Reaktion von N₂F₄ mit Nitraten wie KNO₃ oder AgNO₃, oder mit Nitriten bei erhöhter Temperatur^[22]



liefert NOF in Ausbeuten von 41–76 %.

Die wirtschaftlichste Darstellungsmethode für NOF ist wahrscheinlich die HF-Abspaltung aus NOF–HF-Komplexen beim Durchleiten der Komplexe in gasförmigem Zustand durch NaF oder KF; HF kann aus den Addukten NaF·xHF bzw. KF·xHF durch Erhitzen auf 265–350 °C zurückgewonnen werden^[23–28].

NOF entsteht noch bei zahlreichen weiteren Reaktionen, die zumeist jedoch nicht als Syntheseverfahren angesehen werden können. Einige typische Beispiele sind



Nitrosylfluorid befindet sich auch unter den Produkten der Pyrolyse einer Reihe von Fluorkohlenstoff-Derivaten, z. B. C₃F₇NO₂^[36],

[17] E. M. Atadan u. F. D. Marsh, Can. Pat. 661098 (9. April 1963), duPont.

[18] E. M. Atadan u. F. D. Marsh, US-Pat. 3085862 (16. April 1963), duPont.

[19] E. M. Atadan u. F. D. Marsh, Brit. Pat. 895943 (9. Mai 1962), duPont.

[20] F. D. Marsh, Can. Pat. 625055 (1. Aug. 1961), duPont.

[21] F. D. Marsh, US-Pat. 3032400 (1. Mai 1962), duPont.

[22] R. H. Toeniskoetter u. F. P. Gortsema, J. inorg. nuclear Chem. 28, 2205 (1966).

[23] L. G. Anello, J. Gordon, H. R. Nychka u. C. Woolf, Abstr. 140th Meeting Amer. chem. Soc. 1961, 18 M.

[24] L. G. Anello u. C. Woolf, Belg. Pat. 611544 (14. Dez. 1961), Allied Chem. Corp.

[25] L. G. Anello u. C. Woolf, Franz. Pat. 1310892 (22. Okt. 1962), Allied Chem. Corp.

[26] L. G. Anello u. C. Woolf, Brit. Pat. 941537 (13. Nov. 1963), Allied Chem. Corp.

[27] L. G. Anello u. C. Woolf, Can. Pat. 676325 (17. Dez. 1963), Allied Chem. Corp.

[28] L. G. Anello u. C. Woolf, US-Pat. 3185541 (25. Mai 1965), Allied Chem. Corp.

[29] O. Ruff u. W. Menzel, Z. anorg. allg. Chem. 198, 39 (1931).

[30] P. L. Goodfriend u. H. P. Woods, J. chem. Physics 39, 2379 (1963).

[31] A. G. Streng, Chem. Reviews 63, 607 (1963).

[32] R. D. Lipscomb, US-Pat. 3043662 (10. Juli 1962), du Pont.

[33] M. Rubinstein, J. E. Sicre u. H. J. Schumacher, Z. physik. Chem. N.F. 43, 51 (1964).

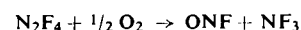
[34] H. W. Roesky, O. Glemser u. D. Bormann, Chem. Ber. 99, 1589 (1966).

[35] J. R. Geichman, E. A. Smith, L. R. Swaney u. P. R. Ogle, U.S. Atomic Energy Commission Rep. GAT-T-970 (1962).

[36] R. N. Haszeldine, J. chem. Soc. (London) 1953, 2075.

O₂N(CF₂)₂ONO, O₂NCF₂COF, O₂N(CF₂)₂NO₂ und O₂NCF₂C(ONO)FCF₃^[37].

Über die Bildung von NOF als Oxidationsprodukt von N₂F₄ nach



wurde berichtet^[38], jedoch ist später von anderer Seite gezeigt worden^[39], daß N₂F₄ und O₂ nicht direkt miteinander reagieren, so daß eine NOF-Bildung wohl Wandreaktionen oder Verunreinigungen zugeschrieben werden muß.

Bei der Reaktion von XeF₄ und XeF₂ mit NO (130 bis 180 °C, 0,1–30 Torr) entsteht ebenfalls NOF^[40].

Die Bildung von Stickstoff-oxidfluoriden, vor allem NOF und NO₂F, bei der ionisierenden Bestrahlung verschiedener stickstoff- und sauerstoffhaltiger Verbindungen zwischen –196 °C und Raumtemperatur wurde massenspektrometrisch nachgewiesen. Beispiele für derartige Systeme sind NF₃/O₂, NF₃/N₂O, NF₃/NO, NF₃/N₂O₄, OF₂/N₂F₄, OF₂/N₂, OF₂/N₂O, OF₂/NO usw.^[41]. Die Bestrahlung von NOF selbst wird möglicherweise zu neuartigen O–N–F-Systemen führen.

1.2. Struktur und physikalische Eigenschaften

In Tabelle 1 sind die physikalischen Daten von NOF zusammengestellt.

Die Struktur von NOF ist aus dem IR-Spektrum^[42–46] und dem Mikrowellenspektrum^[43, 51] ermittelt worden. Die IR-Fundamentalschwingungen wurden nicht nur für ¹⁶O¹⁴NF, sondern auch für ¹⁶O¹⁵NF, ¹⁸O¹⁴NF und ¹⁸O¹⁵NF bestimmt^[46]. NOF ist diesen Arbeiten zufolge ein gewinkeltes, unsymmetrisches Molekül. (vgl. Tabelle 1).

Berechnungen der Schwingungs-Kraftkonstante ergaben für die NO-Bindungsordnung im NOF einen Wert von 1,98 (der ungefähr mit dem Bindungsgrad in NOCl und NOBr übereinstimmt)^[59]. Andere Daten wie das Dipolmoment^[60], die sehr niedrige NF-Kraftkonstante^[49] und der große NF-Bindungsabstand^[48] weisen darauf hin, daß die NF-Bindung ionischen Charakter hat. Dafür spricht auch der schnelle Austausch von Fluoridionen, der in Lösungen von NOF in flüssigem Fluorwasserstoff beobachtet wird^[53]. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt NOF die kleinste bekannte chemische Verschiebung, merklich kleiner noch als die

[37] I. L. Knunyants, A. V. Fokln, O. M. Kosyrev u. K. V. Frošina, Ž. obšč. Chim. 37, 2611 (1967).

[38] L. K. Beach, J. inorg. nuclear Chem. 26, 2033 (1964).

[39] J. E. Sicre u. H. J. Schumacher, J. inorg. nuclear Chem. 27, 2277 (1965).

[40] H. S. Johnston u. R. Woolfolk, J. chem. Physics 41, 269 (1964).

[41] R. P. Nielsen, C. D. Wagner, V. A. Campanile u. J. N. Wilson, Advances Chem. Ser. 54, 168 (1966).

[42] E. A. Jones u. P. J. H. Woltz, J. chem. Physics 18, 1516 (1950).

[43] D. W. Magnuson, Physic. Rev. 83, 485 (1951).

[44] P. J. H. Woltz, E. A. Jones u. A. H. Nielsen, J. chem. Physics 20, 378 (1952).

[45] D. W. Magnuson, J. chem. Physics 20, 380 (1952).

[46] L. H. Jones, J. chem. Physics 47, 3371 (1967).

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften von Nitrosylfluorid.

Fp (°C)	-132,5 ± 0,3	[2]
Kp (°C)	-59,9 ± 0,3	[2]
Verdampfungswärme (kcal·mol ⁻¹)	-60 bis -59	[5, 6]
Trouton-Konstante (cal·grad ⁻¹ ·mol ⁻¹)	4,6	[2]
d _{flüssig}	1,919-0,00278·T [a]	[2]
	1,326 [b]	[2]
d _{fest}	1,719	[2]
IR-Absorption (cm ⁻¹)	1844 (ν ₁), 766 (ν ₃), 521 (ν ₂)	[42-45]
	1843,4 (ν ₁), 765,8 (ν ₂), 519,9 (ν ₃)	[46]
IR-Rotationsspektrum (125-40 cm ⁻¹)		[47]
Kraftkonstanten (mdyn·Å ⁻¹) [c]	f _{NO} 14,67, f _{NF} 2,44	[48, 49]
	f _{NO} 15,08, f _{NF} 2,09	[50]
	f _{NO} 15,9, f _{NF} 2,3	[46]
Dipolmoment (D) [d]	1,81	[51]
Bindungslängen (Å)	N-O 1,13, N-F 1,52	[48, 51]
Bindungswinkel (°)	∠ O-N-F 110	[48, 51]
¹⁹ F-NMR: δ _F (ppm) [e]	-479 ± 1	[53]
	-478	[54]
Thermodynamische Daten		[48]
Quadrupol-Kopplungskonstanten und Rotationskonstanten		[43, 50, 55]
ΔH ₂₉₈ ⁰ (kcal·mol ⁻¹)	-15,8	[8]
Dissoziationsenergie (kcal·mol ⁻¹)		
ONF → NO + F	55,4	[8]
σ(Ω ⁻¹ ·cm ⁻¹) [f, g]	5,4·10 ⁻⁵	[56]
	5,3·10 ⁻⁵	[57]

[a] Im Temperaturbereich -125 bis -67 °C; [b] bei -59,9 °C. [c] In der Reihe NOX (X = F, Cl, Br) ist f_{NF} > f_{NCl} > f_{NBr}. [d] Das Eigenmoment μ(N-F) beträgt 2,72 D [52]. [e] Gemessen an flüssigem NOF (-70 ± 1 °C) gegen CCl₃F als externen Standard. [f] Bei -79 °C; [g] die Temperaturabhängigkeit von σ wurde für reines NOF sowie für Lösungen von NOF in BF₃, PF₅ und AsF₅ bestimmt [58].

von F₂; dieser Befund wird nur durch die Annahme eines beträchtlichen paramagnetischen Anteils an der Abschirmung des Fluorkernes im NOF verständlich [53]. (Zur Handhabung von NOF in Polytetrafluoräthylen-NMR-Röhrchen ist eine spezielle Technik entwickelt worden [61].)

In der MO-Theorie wird NOF als eine locker gebundene Kombination eines F-Atoms mit einem NO-Radikal betrachtet [62,63]. Dies ergibt sich z.B. auch aus

[47] J. R. Durig u. R. C. Lord, Spectrochim. Acta 19, 421 (1963).

[48] C. V. Stephenson u. E. A. Jones, J. chem. Physics 20, 135 (1952).

[49] J. P. Devlin u. I. C. Hisatsune, Spectrochim. Acta 17, 206 (1961).

[50] R. L. Cook, J. chem. Physics 42, 2927 (1965).

[51] D. W. Magnuson, J. chem. Physics 19, 1071 (1951).

[52] H. Lumbroso, Bull. Soc. chim. France 1961, 373.

[53] J. R. Holmes, B. B. Stewart u. J. S. MacKenzie, J. chem. Physics 37, 2728 (1962).

[54] F. Seel, Angew. Chem. 77, 689 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 635 (1965).

[55] A. Guarnieri, G. Zuliani u. P. G. Favero, Nuovo Cimento 45, 84 (1966).

[56] K. O. Christe u. J. P. Guertin, Inorg. Chem. 4, 905 (1965).

[57] J. H. Holloway u. H. Selig, J. inorg. nuclear Chem. 30, 473 (1968).

[58] M. S. Toy u. W. A. Cannon, J. electrochem. Soc. 114, 940 (1967).

[59] H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. 275, 210 (1954).

[60] H. Lumbroso, Bull. Soc. chim. France 1963, 2519.

[61] R. S. Reinhard, Rev. sci. Instruments 36, 549 (1965).

[62] R. D. Spratley u. G. C. Pimentel, J. Amer. chem. Soc. 88, 2394 (1968).

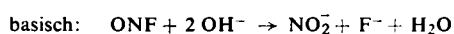
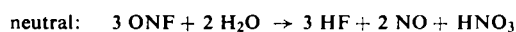
[63] S. Peyerimhoff u. R. J. Buenker, Theoret. chim. Acta 9, 103 (1967).

der Kraftkonstante der NO-Bindung in NOF, die praktisch gleich der in freiem NO ist, sowie aus der kleinen NF-Kraftkonstante [46]. Neuere SCF-MO-Berechnungen weisen darauf hin, daß die Werte des ONF-Gleichgewichtswinkels und der NF-Bindungslänge in NOF geringfügig revidiert werden müssen [63].

1.3. Chemische Eigenschaften

Reines Nitrosylfluorid ist ein farbloses Gas, das – besonders in Gegenwart von Feuchtigkeit – Glas angreift [1]. Es wirkt stark korrodierend auf verschiedene Metalle, von denen Zinn, Blei und gewisse Stähle besonders leicht angegriffen werden [6]. In Apparaturen aus Kupfer, Nickel und einigen Nickellegierungen kann die Verbindung jedoch gehandhabt werden [6].

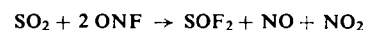
Als ein Säurefluorid wird NOF wie folgt hydrolysiert [1,6,11]:



P₄O₁₀ reagiert mit NOF unter Bildung von POF₃ [11].

NOF ist ein starkes Oxidationsmittel und reagiert mit einer Vielzahl von metallischen und nichtmetallischen Elementen, doch ist es deutlich weniger reaktiv als elementares Fluor. Qualitative Beobachtungen solcher Reaktionen sind seit der Entdeckung von NOF in so großer Zahl veröffentlicht worden, daß hier nicht alle aufgeführt werden können [1,2,11]. Neben dem jeweiligen Fluorid entsteht im allgemeinen Stickoxid; es besteht jedoch die Möglichkeit einer weiterführenden Reaktion zwischen NOF und dem entstehenden Fluorid, falls dieses Acceptoreigenschaften hat (s. Abschnitt B. 3). Während einige Elemente wie B, Si, P, As mit NOF unter starker Wärmeentwicklung reagieren, können andere nur durch Zufuhr thermischer Energie (z.B. Mg, Zn, Fe, W) oder überhaupt nicht (I₂, Br₂, C, O₂) zur Reaktion gebracht werden [1,2]. Chlorylfluorid oxidiert NOF bei Raumtemperatur quantitativ zu NO₂F [22]. N₂O entsteht mit 10 % Ausbeute bei der Umsetzung von NOF mit dem Azidion, wobei vermutlich Nitrosylazid als instabiles Zwischenprodukt gebildet wird [64].

Bei einer Reihe von Reaktionen von NF₃ tritt NOF wahrscheinlich als Zwischenprodukt auf [65], z.B.

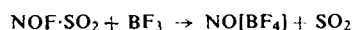


SeO₂ verhält sich ähnlich, wobei SeOF₂ entsteht. In entsprechender Reaktion werden Nitrosylsalze von Fluorosäuren, NO⁺[MF_n]⁻, aus NF₃ erhalten, falls das intermediäre NOF als Fluorierungsmittel unter Bildung eines zur weiteren NOF-Aufnahme befähigten Acceptor-Fluorides wirken kann (s. Abschnitt B.3) [65]. Die Reaktion von NOF mit SO₂ unter Bildung eines 1:1-Adduktes (SeO₂ reagiert nicht) ist schon lange be-

[64] R. H. Toeniskoetter u. F. P. Gortsema, J. inorg. nuclear Chem. 28, 2513 (1966).

[65] O. Glemser u. U. Biermann, Chem. Ber. 100, 1184 (1967).

kannt^[11,14,66]. Das Addukt schmilzt bei -79°C ($+8^{\circ}\text{C}/3100\text{ Torr}$); der Dissoziationsgrad bei 19°C beträgt 0,7. In chemischer Hinsicht verhält sich $\text{NOF}\cdot\text{SO}_2$ wie eine Mischung der Komponenten, z.B.



Wie NOF selbst hat auch das Addukt zugleich fluorierende, oxidierende und komplexbildende Eigenschaften^[14], z. B.



$\text{M} = \text{P, As}$

Angaben über die Struktur von $\text{NOF}\cdot\text{SO}_2$ fehlen.

Bei erhöhter Temperatur ($125-600^{\circ}\text{C}$), besonders in Gegenwart von Aktivkohle-Katalysator, bildet sich SO_2F_2 aus $\text{SO}_2 + \text{NOF}$ ^[67-70], NOF reagiert auch mit SCl_2 bei $\approx 50^{\circ}\text{C}$ unter Bildung von SOF ^[23, 71-74].

Als Folge der stark oxidierenden Eigenschaften von NOF ist dessen Anwendbarkeit in der organischen Chemie beschränkt. Von einigen qualitativen Beobachtungen^[2] abgesehen, ist dieses Gebiet erst in neuester Zeit untersucht worden – am häufigsten die Addition von NOF an Doppelbindungen, vor allem in perfluorierten Systemen. Diese Reaktionen sollen im Abschnitt B. 4 gesondert behandelt werden.

NOF ist als Fluorierungsmittel z.B. für CCl_4 oder CH_2Cl_2 in der Gasphase geeignet, wobei, gelegentlich unter Verwendung eines CoF_2 -Katalysators^[23, 76-80], Chlorfluormethane entstehen^[23, 75].

Von potentieller Bedeutung ist die Addition von NOF an Steroide mit olefinischer Doppelbindung wie Cholesterin und einige seiner Derivate. Es wurden glatte Reaktionen von NOF mit verschiedenen derartigen Verbindungen in CH_2Cl_2 oder CCl_4 bei 0°C beobach-

tet, wobei das Fluor die 5-Stellung besetzte, während in 6-Stellung nach dem Aufarbeiten entweder eine Nitrimguppe $-\text{N}-\text{NO}_2$ (beim Cholesterylacetat und -chlorid) oder eine Carbonylgruppe (beim Cholesterin) gefunden wurde^[81].

1.4. Das System Nitrosylfluorid-Fluorwasserstoff

Mit der Untersuchung der Systeme $\text{NOF}-\text{HF}$ und $\text{NO}_2\text{F}-\text{HF}$ durch *Seel* sowie durch Arbeitsgruppen der Allied Chemical Corp. und des Brookhaven National Laboratory ist in den letzten Jahren ein wichtiges Entwicklungsfeld erschlossen worden. Solvate wie $\text{NOF}\cdot 3\text{HF}$ oder $\text{NO}_2\text{F}\cdot 5\text{HF}$ sind billige Ausgangsstoffe für Stickstoff-oxidfluoride und könnten deren Einsatz in großem Maßstab ermöglichen.

Das System $\text{NOF}-\text{HF}$ ist von *Seel*^[54] schon zusammenfassend dargestellt worden, so daß nur auf die neuesten Entwicklungen näher eingegangen werden soll.

Seel et al.^[82,83] fanden, daß Lösungen von N_2O_3 , NOF oder Alkalimetallnitriten in flüssigem HF die Spezies $[\text{NO}]^+[\text{F}(\text{HF})_x]^-$ enthalten, wobei definierte Produkte, vor allem $\text{NOF}\cdot 3\text{HF}$ erhalten werden können (vgl. auch^[84,85]). Kryoskopisch wurden die Komplexe $\text{NOF}\cdot\text{HF}$, $3\text{NOF}\cdot 5\text{HF}$, $2\text{NOF}\cdot 5\text{HF}$, $\text{NOF}\cdot 3\text{HF}$ und $\text{NOF}\cdot 4\text{HF}$ nachgewiesen, deren Schmelzpunkte im Bereich von -10 bis $+10^{\circ}\text{C}$ liegen^[86,87].

Über ein anscheinend homogenes Produkt der Zusammensetzung $\text{NOF}\cdot 6\text{HF}$ wurde von verschiedenen Seiten berichtet^[24-28,85,86,88]. Später konnte aber gezeigt werden, daß „ $\text{NOF}\cdot 6\text{HF}$ “ die Zusammensetzung $\text{N}_2\text{O}_3\cdot 12,8\text{HF}$ oder $\text{NOF}\cdot 5,4\text{HF}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ hat^[54,87]; seine spezifische Leitfähigkeit ($0,0129\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ist mit der eines geschmolzenen Salzes vergleichbar^[24-28,54].

Auch N_2O_4 setzt sich mit flüssigem HF um. Fraktionierende Destillation liefert ein bei 52°C konstant siedendes Produkt, das der Zusammensetzung $\text{N}_2\text{O}_4\cdot 7,0\text{HF}\cdot 0,87\text{HNO}_3$ oder $\text{NOF}\cdot 6\text{HF}\cdot 1,87\text{HNO}_3$ entspricht, sowie $\text{NOF}\cdot 3\text{HF}$ ^[54,86,89].

1.4.1. Darstellung und Eigenschaften von $\text{NOF}-\text{HF}$ -Addukten

Die Darstellung von $\text{NOF}\cdot 3\text{HF}$ und „ $\text{NOF}\cdot 6\text{HF}$ “ ist in zahlreichen Arbeiten, vor allem in der Patentliteratur beschrieben worden^[23, 67-70, 72, 75, 90-97]. Im allgemeinen leitet

[66] W. Kwasnik in G. Brauer: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Band 1. F. Enke, Stuttgart 1960, S. 179.

[67] L. G. Anello u. C. Woolf, Franz. Pat. 1317920 (7. Jan. 1963), Allied Chem. Corp.

[68] L. G. Anello u. C. Woolf, Jap. Pat. Publ. 4051 (1963), Allied Chem. Corp.

[69] L. G. Anello u. C. Woolf, US-Pat. 3107979 (22. Okt. 1963), Allied Chem. Corp.

[70] L. G. Anello u. C. Woolf, DBP 1160409 (2. Jan. 1964), Allied Chem. Corp.

[71] L. G. Anello u. C. Woolf, Franz. Pat. 1309590 (8. Okt. 1962), Allied Chem. Corp.

[72] L. G. Anello u. C. Woolf, US-Pat. 3074781 (22. Jan. 1963), Allied Chem. Corp.

[73] L. G. Anello u. C. Woolf, Jap. Pat. Publ. 3654 (1963), Allied Chem. Corp.

[74] L. G. Anello u. C. Woolf, Can. Pat. 670319 (10. Sept. 1963), Allied Chem. Corp.

[75] L. G. Anello, J. Gordon u. C. Woolf, DBP 1241427 (1. Juni 1967), Allied Chem. Corp.

[76] J. Gordon, H. R. Nychka u. C. Woolf, South African Pat. Appl. 63/5756 (19. Dez. 1963), Allied Chem. Corp.

[77] J. Gordon, H. R. Nychka u. C. Woolf, Franz. Pat. 1385681 (7. Dez. 1964), Allied Chem. Corp.

[78] J. Gordon, H. R. Nychka u. C. Woolf, Brit. Pat. 985749 (10. März 1965), Allied Chem. Corp.

[79] J. Gordon, H. R. Nychka u. C. Woolf, Jap. Pat. Publ. 10212 (1965), Allied Chem. Corp.

[80] J. Gordon, H. R. Nychka u. C. Woolf, US-Pat. 3226448 (28. Dez. 1965), Allied Chem. Corp.

[81] G. A. Boswell, Chem. and Ind. 1965, 1929.

[82] F. Seel u. H. Sauer, Angew. Chem. 69, 135 (1957).

[83] F. Seel u. H. Sauer, Z. anorg. allg. Chem. 292, 1 (1957).

[84] F. Seel u. W. Birnkraut, Angew. Chem. 73, 531 (1961).

[85] F. L. Horn, C. B. Bartlett u. R. J. Tivers, Preprints 2nd int. Sympos. Fluorine Chem., Estes Park, Colo. 1962, S. 486.

[86] F. L. Horn, C. B. Bartlett u. R. J. Tivers, U.S. Atomic Energy Commission Rep. BNL-6231 (1962).

[87] B. Fox, R. Siegel, J. L. Speirs u. R. H. Wiswall, Abstr. 144th Meeting Amer. chem. Soc. 1963, 9 k.

[88] F. Seel, W. Birnkraut u. D. Werner, Chem. Ber. 95, 1264 (1962).

[89] F. Seel, G. Fuchs u. D. Werner, Chem. Ber. 96, 179 (1963).

[90] L. G. Anello u. C. Woolf, Belg. Pat. 611545 (14. Dez. 1961), Allied Chem. Corp.

[91] F. Seel, DBP 1123297 (8. Feb. 1962).

man eine Mischung von HF und NOCl (Molverhältnis $\approx 6:1$) während 4 Std. (Kontaktzeit 18 sec) durch einen Nickelreaktor. Die fraktionierende Destillation des Reaktionsproduktes ergibt „NOF·6 HF“ ($K_p = 68^\circ\text{C}$) und NOF·3 HF ($K_p = 95^\circ\text{C}$).

Die Reaktion von NOCl mit HF kann auch in flüssiger Phase in Polyäthylengefäßen durchgeführt werden; sie setzt dann schon bei -40°C ein. Das gebildete HCl wird schließlich durch Erwärmen des Systems auf $+50^\circ\text{C}$ entfernt. Die Fraktionierung der Produkte muß wegen ihrer Aggressivität in Apparaturen aus Nickel, Gold, Platin oder Polytetrafluoräthylen vorgenommen werden^[84, 88, 91]. Obwohl ΔG^0 der Reaktion $\text{NOCl} + \text{HF} \rightarrow \text{NOF} + \text{HCl}$ für den Ablauf in der Gasphase ungünstig ist, erfährt die Reaktion in der flüssigen Phase durch die Komplexbildung von NOF mit HF einen Antrieb^[54, 88]. An Stelle von NOCl können Gemische von NO und Cl_2 (oder NO und Br_2) verwendet werden. Auch $\text{NOCl} \cdot \text{AlCl}_3$ oder $\text{NO}[\text{HSO}_4]$ können als Quelle für NO dienen^[84, 88, 91].

NOF·3 HF ist eine farblose, hygroskopische Flüssigkeit, die in Gefäßen aus z. B. Nickel oder Polytetrafluoräthylen aufbewahrt werden kann ($K_p = 94\text{--}95^\circ\text{C}/760\text{ Torr}$; $F_p =$ zwischen 1 und $5,6^\circ\text{C}$ ^[54, 84, 85, 88, 98]; $d_4^{25} = 1,6$ ^[84, 85, 88]; $\sigma = 0,0503\ \Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ^[24-28]).

Eine Flüssigkeit der Zusammensetzung NOF·2,67 HF ($F_p = 4,7^\circ\text{C}$) wird erhalten, wenn man aus NOF·3 HF bei Raumtemperatur HF abpumpt. Beim Erwärmen von NOF·2,67 HF wird NOF frei, bis schließlich NOF·3 HF destilliert. Diese Beobachtung weist auf die Existenz mehrerer Nitrosylfluorid-hydrogenfluoride, die in der flüssigen und der Gasphase miteinander im Gleichgewicht stehen^[54].

Über die Struktur dieser Verbindungen ist nur wenig bekannt. Nach Seel et al.^[88] liegt der Fluorwasserstoff in NOF·3 HF möglicherweise in Form von ringförmig assoziierten Trimeren vor, und NOF-Moleküle befinden sich zwischen Schichten solcher Ringe.

Aus ^{19}F -NMR-Spektren geht hervor, daß NOF·3 HF stark assoziiert ist, wobei sich alle Fluoratome in vollständigem und schnellem Austausch befinden, und daß deren Umgebung mehr derjenigen in HF als in NOF entspricht. Das Gleiche gilt für die Verbindungen NOF·2,67 HF und $\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 12,8\text{ HF}$ ^[53, 54, 86].

Dichtebestimmungen der flüssigen Phase im System NOF-HF in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung zeigten, daß eine bemerkenswerte Volumenverminderung beim Vermischen der reinen Komponenten eintritt; in einigen Bereichen ist das Volumen der komplexen Mischung nahezu gleich dem von Fluorwasserstoff^[86, 87].

Die N=O-Absorption im IR-Spektrum von flüssigem NOF·3 HF ($1797\text{--}1804\text{ cm}^{-1}$) ist nur wenig gegenüber derjenigen in gasförmigem NOF (1844 cm^{-1}) verschoben; es gibt keinen Hinweis auf $[\text{N}\equiv\text{O}]^+$ ^[88].

[92] L. G. Anello u. C. Woolf, Franz. Pat. 1310192 (15. Okt. 1962), Allied Chem. Corp.

[93] L. G. Anello, J. Gordon u. C. Woolf, US-Pat. 3062902 (6. Nov. 1962), Allied Chem. Corp.

[94] H. Q. Trout u. A. W. Yodis, South African Pat. Appl. 0375 (1964), Allied Chem. Corp.

[95] L. G. Anello u. C. Woolf, Brit. Pat. 963823 (15. Juli 1964), Allied Chem. Corp.

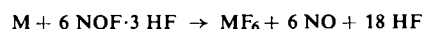
[96] L. G. Anello u. C. Woolf, US-Pat. 3160623 (8. Dez. 1964), Allied Chem. Corp.

[97] H. Q. Trout u. A. W. Yodis, US-Pat. 3185543 (25. Mai 1965), Allied Chem. Corp.

[98] F. L. Horn, Sympos. inorg. Fluorine Chem., Argonne, Ill. 1963; U.S. Atomic Energy Commission Rep. BNL-7572 (1963).

1.4.2. Reaktionen von NOF·3 HF

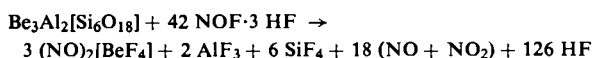
NOF·3 HF ist ein vielseitiges Reagens, dessen chemisches Verhalten von beiden Komponenten der Verbindung, NOF und HF, bestimmt wird. NOF·3 HF wirkt stark oxidierend gegenüber sehr vielen nicht-metallischen und metallischen Elementen. Wenn das entstehende Fluorid XF_n Acceptoreigenschaften hat, wird es stets als Nitrosylsalz $[\text{NO}]^+[\text{XF}_{n+1}]^-$ erhalten^[54, 84, 88, 99]. Die oxidierende Fluorierung gewisser Metalle wie Mo und W durch glatte und quantitative Reaktion mit NOF·3 HF kann so gelenkt werden, daß auf direktem Wege die Hexafluoride gebildet werden^[94, 97].



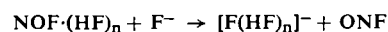
Alle Metalloxide, die mit NOF·3 HF reagieren, werden zu Fluoriden, NO und NO_2 umgesetzt^[88], z.B.



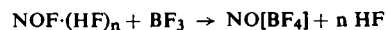
Besonders bemerkenswert ist die schnelle Reaktion von NOF·3 HF mit Quarz oder natürlichen Silicaten, z.B. Beryll



Die Bedeutung von $\text{NOF} \cdot (\text{HF})_n$ zur Gewinnung von NOF durch Reaktion mit HF-Acceptoren wie F^- (Alkalifluoride)



ist bereits erwähnt worden. Lewis-Säuren wie BF_3 , BrF_3 , AsF_5 und SbF_5 reagieren mit der NOF-Komponente, z.B.



NOF·3 HF und andere bei der Auflösung von NO, N_2O_3 oder N_2O_4 in HF entstehende Produkte reagieren mit verschiedenen Metallen und Verbindungen, die in der Kerntechnik von Bedeutung sind (z. B. U, Pa, UO_2 , UC, Zr, Fe, keramische Werkstoffe), unter Bildung der entsprechenden Fluorokomplexe $\text{NO}[\text{UF}_6]$, $(\text{NO})_2[\text{ZrF}_6]$ usw.^[85, 86, 98, 101]. Für die Rückgewinnung von Uran aus erschöpften Kernbrennstoffelementen sowie für die Trennung von Spaltprodukten haben solche Reaktionen praktische Bedeutung. Der Komplex $\text{NO}[\text{UF}_6]$ ist in Gegenwart von NOF-Gas bei 400°C flüchtig. Die Unterschiede in den Dampfdrücken der verschiedenen Komplexe ermöglichen eine Trennung des Urans von anderen Elementen wie Pu, Nb, Mo und Te. $\text{NO}[\text{UF}_6]$ läßt sich mit Halogenfluoriden in UF_6 überführen^[101].

Bei der Elektrolyse des NOF-HF-Systems sind die Primärprodukte F_2 an der Anode und NO an der Kathode; die beiden Produkte reagieren jedoch miteinander, wenn sie nicht in der Gasphase getrennt werden^[100].

[99] F. Seel, W. Birnkraut u. D. Wener, Angew. Chem. 73, 806 (1961).

[100] H. H. Rogers, S. Evans u. J. H. Johnson, J. electrochem. Soc. 111, 704 (1964).

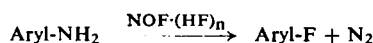
[101] G. Strickland, R. Johnson, F. L. Horn u. C. B. Bartlett, US-Pat. 3145078 (18. Aug. 1964), U.S. Atomic Energy Commission.

Schließlich sei noch erwähnt, daß $\text{NOF} \cdot 3\text{HF}$ (und auch „ $\text{NOF} \cdot 6\text{HF}$ “) die niederen Schwefelchloride SCl_2 und S_2Cl_2 in Thionylfluorid SOF_2 überführt [23, 71–74]. Schwefeldioxid reagiert mit $\text{NOF} \cdot 3\text{HF}$ unter Bildung von Sulfurylfluorid [67–70].

In der organischen Chemie gibt es für $\text{NOF} \cdot 3\text{HF}$ und „ $\text{NOF} \cdot 6\text{HF}$ “ einige Anwendungsmöglichkeiten (vgl. [54]), z.B. zum Austausch von Chlor gegen Fluor. Ein besonderer Vorteil gegenüber der Anwendung von reinem HF ist, daß solche Fluorierungen bei höheren Temperaturen durchgeführt werden können, ohne daß abgeschlossene Reaktionsgefäße benutzt werden müssen. Der Chlor-Fluoraustausch verläuft besonders glatt, wenn das Chlor aktiviert ist.

Ein typisches Beispiel ist die Fluorierung von halogenierten Benzolderivaten, meistens mit CoF_2 als Katalysator, bei etwa 100°C [23, 76–80]. Auch aliphatische Verbindungen wie CCl_4 oder CH_2Cl_2 können zu Chlorfluormethanen umgesetzt werden [75, 93]. Ungesättigte Halogenverbindungen wie Tetrachloräthylen werden ebenfalls fluoriert, wobei die Doppelbindung nicht angegriffen wird [75, 93].

In einigen Fällen ist die Oxidation primärer Alkohole zu Aldehyden durch NOF – HF -Komplexe beobachtet worden [54]. Hervorzuheben ist die Verwendbarkeit von Nitrosylfluoridhydrogenfluoriden bei Schiemann-Reaktionen mit aromatischen Aminen in nichtwässrigen Lösungsmitteln, wodurch Fluoraromaten einfach und in hoher Ausbeute zugänglich sind [23, 54, 88, 90, 92, 95, 96], z. B.

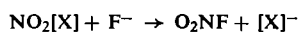


Die in erster Stufe entstehenden Diazoniumverbindungen zersetzen sich in kontrollierbarer Reaktion bei oder wenig oberhalb Raumtemperatur.

2. Nitrylfluorid, NO_2F

2.1. Darstellung

Nitrylfluorid wurde wahrscheinlich zuerst von *Moissan* bei der Reaktion von Stickoxid mit Fluor erhalten [102–104]. Die Verbindung wurde von *Ruff* näher charakterisiert [2, 105] (vgl. auch [51]), der sie direkt durch Reaktion von NO_2 mit Fluor darstellte. In vielen Fällen sind die präparativen Verfahren zur Darstellung von NO_2F und NOF sehr ähnlich; ein Beispiel hierfür sind die Reaktionen, bei denen Nitrylsalze mit Alkalifluoriden erhitzt werden.



$\text{X} = \text{BF}_4, \text{SiF}_6$ [12, 106–108], ClO_4 [109], PF_6 [110]

[102] *H. Moissan* u. *P. Lebeau*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 140, 1573 (1905).

[103] *H. Moissan* u. *P. Lebeau*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 140, 1621 (1905).

[104] *H. Moissan* u. *P. Lebeau*, Ann. Chim. Physique [18] 9, 221 (1906).

[105] *O. Ruff*, Angew. Chem. 42, 807 (1929).

[106] *M. Schmeisser* u. *S. Elischer*, Z. Naturforsch. 7b, 583 (1952).

[107] *M. Schmeisser* u. *S. Elischer*, DBP 918 506 (27. Sept. 1954).

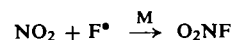
[108] *W. Kwasnik* in *G. Brauer*: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Band 1. F. Enke, Stuttgart 1960, S. 180.

[109] *M. M. Markowitz* u. *P. F. Winternitz*, US-Pat. 3 110 558 (12. Nov. 1963).

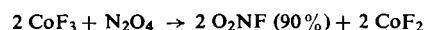
[110] *C. S. Cleaver*, US-Pat. 3 092 459 (4. Juni 1963), duPont.

Diese Synthesen haben den Vorteil, daß sie kein elementares Fluor erfordern. PF_5 kann durch Erhitzen von $[\text{PF}_6]^-$ auf 400 – 600°C zurückgewonnen werden; da $\text{NO}_2[\text{PF}_6]$ aus rauchender Salpetersäure und PF_5 dargestellt wird, liegt der entsprechenden NO_2F -Synthese eine Nettoreaktion von NaF mit HNO_3 zugrunde [110].

Die direkte Umsetzung von NO_2 mit Fluor [108] ist von erster Ordnung für NO_2 und für F_2 , so daß die folgenden Reaktionsschritte vorgeschlagen wurden [111]:

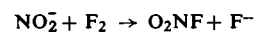


Eine praktische NO_2F -Synthese beruht auf der Oxidation von N_2O_4 mit CoF_3 nach



CoF_3 kann aus CoF_2 mit F_2 regeneriert werden [112, 113]. CeF_4 , MnF_3 und AgF_2 reagieren schon bei Temperaturen nahe Raumtemperatur mit NO_2 [113].

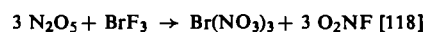
Eine weitere wichtige Methode zur Darstellung von NO_2F ist die Reaktion von Nitrit mit Fluor [114, 115],



die etwas oberhalb Raumtemperatur abläuft. Die Verwendung von elementarem Fluor wird bei einer verwandten Synthese vermieden, bei der N_2O_5 mit Natriumfluorid umgesetzt wird [116].



Auch bei anderen Reaktionen von N_2O_5 entsteht NO_2F , z.B.



Ruff's erste erfolgreiche Synthese von NOF , die Fluorierung von NOCl mit Silberfluorid, ließ sich nur mit sehr unbefriedigendem Erfolg auf NO_2Cl übertragen; beim Durchleiten von NO_2Cl durch AgF in einem Platinrohr bei 240°C entstand NO_2F mit 5 % Ausbeute [106, 107].

Ein wirtschaftlich sehr günstiges Darstellungsverfahren für NO_2F ist die Abspaltung von Fluorwasserstoff

[111] *R. L. Perrine* u. *H. S. Johnston*, J. chem. Physics 21, 2202 (1953).

[112] *R. A. Davis* u. *D. A. Rausch*, Inorg. Chem. 2, 1300 (1963).

[113] *R. A. Davis* u. *D. A. Rausch*, US-Pat. 3 259 460 (5. Juli 1966), Dow Chem. Corp.

[114] *E. E. Aynsley*, *G. Hetherington* u. *P. L. Robinson*, J. chem. Soc. (London) 1954, 1119.

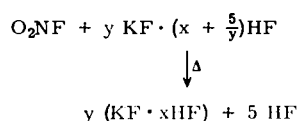
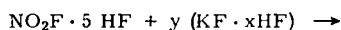
[115] *G. Hetherington* u. *P. L. Robinson*, Special Publ., Chem. Soc. (London) 10 (1957), S. 23.

[116] *R. A. Ogg* u. *J. D. Ray*, J. chem. Physics 25, 797 (1956).

[117] *M. Schmeisser* u. *L. Taglinger*, Chem. Ber. 94, 1533 (1961).

[118] *M. Schmeisser* u. *L. Taglinger*, Angew. Chem. 71, 523 (1959).

aus der leicht zugänglichen Verbindung $\text{NO}_2\text{F} \cdot 5\text{HF}$ [119–123] mit KF , NaF oder $\text{KF} \cdot x\text{HF}$.



Schließlich gibt es noch eine Reihe von Reaktionen, bei denen NO_2F entsteht, die aber zur Darstellung der Verbindung wenig geeignet sind [22, 29, 35, 36, 124–129].

Bei der Reaktion von NO_2 mit O_2F_2 zu NO_2F [129] bilden sich möglicherweise OF -Radikale, die mit NO_2 zu O_2NOF kombinieren könnten; O_2NOF ist jedoch nicht nachgewiesen worden.

Auch aus NO_2 und OF_2 entsteht NO_2F [130].

2.2. Struktur und physikalische Eigenschaften

Nitrylfluorid ist wie Nitrosylfluorid bei Raumtemperatur ein reaktionsfähiges, farbloses Gas mit ähnlichem Dampfdruck. Eine Übersicht über die physikalischen Daten von NO_2F gibt Tabelle 2.

Die Struktur von NO_2F ist mit verschiedenen Methoden aufgeklärt worden. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt ein 1:1:1-Triplett (Kopplung zwischen ^{19}F mit Kernspin $I = 1/2$ und ^{14}N mit $I = 1$) mit $J_{\text{NF}} = 112,5$ Hz. Eine NF-Kopplung dieser Größenordnung ist ein sicheres Anzeichen für eine NF-Bindung [116]. Das Mikrowellenspektrum von NO_2F [134] weist auf ein planares Molekül der Symmetrie C_{2v} ; die entsprechenden Bindungsparameter sind in Tabelle 2 angegeben. Die C_{2v} -Symmetrie wird durch die Schwingungsspektren (IR: gasförmig, fest; Raman: flüssig) bestätigt [132, 133].

[119] A. W. Yodis, Belg. Pat. 611546 (14. Dez. 1961), Allied Chem. Corp.

[120] F. Seel u. H. Semmler, *Chimia* 16, 290 (1962).

[121] A. W. Yodis, Franz. Pat. 1310893 (22. Okt. 1962), Allied Chem. Corp.

[122] A. W. Yodis, Can. Pat. 686335 (12. Mai 1964), Allied Chem. Corp.

[123] A. W. Yodis, US-Pat. 3185542 (25. Mai 1965), Allied Chem. Corp.

[124] A. J. Arvia, P. J. Aymonino u. H. J. Schumacher, *Z. anorg. allg. Chem.* 316, 327 (1962).

[125] W. E. Skiens, Dissertation Abstr. 17, 1912 (1957).

[126] W. E. Skiens u. G. H. Cady, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 5640 (1958).

[127] L. Viscido, J. E. Sicre u. H. J. Schumacher, *Z. physik. Chem. N.F.* 33, 206 (1962).

[128] B. W. Tattershall u. G. H. Cady, *J. inorg. nuclear Chem.* 29, 3003 (1967).

[129] I. J. Solomon, U.S. Dep. Commerce Rep. AD 634440; *Chem. Abstr.* 66, 9483 (1967).

[130] E. R. De Staricco, J. E. Sicre u. H. J. Schumacher, *Z. physik. Chem. N.F.* 39, 337 (1963).

[131] G. Hetherington u. P. L. Robinson, *J. chem. Soc. (London)* 1955, 2230.

[132] R. E. Dodd, J. A. Rolfe u. L. A. Woodward, *Trans. Faraday Soc.* 52, 146 (1956).

[133] D. L. Bernitt, R. H. Miller u. I. C. Hisatsune, *Spectrochim. Acta* 23 A, 237 (1967).

Tabelle 2. Physikalische Eigenschaften von Nitrylfluorid.

Fp (°C)	−166,0 ± 0,5 ≈ −160	[2, 115, 131] [114]
Kp (°C)	−72,4 ± 0,2 −70 bis −65 −73 bis −72 −70	[2, 115, 131] [109] [5, 114] [105]
Verdampfungswärme (kcal·mol ^{−1})	4,32	[2]
Trouton-Konstante (cal·grad ^{−1} ·mol ^{−1})	21,5	[2]
d _{flüssig}	2,143–0,00323·T 1,571 [a]	[2] [115, 131]
d _{fest}	1,92	[2]
IR-Absorption (cm ^{−1})	1312 (ν ₁), 822 (ν ₂), 460 (ν ₃), 1793 (ν ₄), 570 (ν ₅), 742 (ν ₆) 1309,6 (ν ₁), 822,4 (ν ₂), 567,8 (ν ₃), 1791,5 (ν ₄), 559,6 (ν ₅), 742,0 (ν ₆)	[132] [133]
Kraftkonstanten		[49, 133, 135] [134]
Dipolmoment (D)	0,47	[134]
Bindungslängen (Å)	N–O 1,23, N–F 1,35	[134]
Bindungswinkel (°)	∠ O–N–O 125, ∠ O–N–F 117,5	[134] [134]
¹⁹ F–NMR	Triplett, J _{NF} 112,5 Hz	[116]
ΔH ₂₉₈ ⁰ (kcal·mol ^{−1})	−19 ± 2 −25,8	[136, 137] [115, 138]
Dissoziationsenergie (kcal·mol ^{−1})		
O ₂ NF → NO ₂ + F	46,0	[137]
	52,67	[133]
O ₂ NF → ONF + O	62,8	[137]
	69,66	[133]
Thermodynamische Daten		[133, 137, 139]

[a] Bei −101 °C.

Gleiche strukturelle Merkmale haben O_2NOH und O_2NCl [140, 141], beide mit planarer C_{2v} -Konfiguration. In der neuesten Arbeit über das IR-Spektrum von NO_2F [133] wurde auch $^{15}\text{NO}_2\text{F}$ untersucht und mit $^{14}\text{NO}_2\text{Cl}$ und $^{15}\text{NO}_2\text{Cl}$ verglichen.

Die neuerliche Berechnung der thermodynamischen Funktionen und Kraftkonstanten [133] (vgl. auch [140, 141]) ergab zum Teil beträchtliche Abweichungen von früheren Daten [49, 139, 142–144]. Der jüngste Wert für die Dissoziationsenergie der NF-Bindung in NO_2F ist mit 52,67 kcal/mol [133] von gleicher Größenordnung wie in NOF (55,4 kcal/mol) [8]. Ebenso ist die NO-Bindungsstärke in den beiden Nitrylhalogeniden NO_2F und NO_2Cl vergleichbar (69,66 bzw. 68,79 kcal/mol [133]).

[134] D. F. Smith u. D. W. Magnuson, *Physic. Rev.* 87, 226 (1952).

[135] L. Burnelle u. J. Duchesne, *Nature (London)* 182, 653 (1958).

[136] R. Anderson u. R. O. McLaren, 2nd Quart. Techn. Summary Rep., Contract No. Nonr 3433 (00), ARPA Order No. 184–61. United Techn. Corp., Sunnyvale, Calif., Okt. 1961.

[137] E. Tschuikow-Roux, *J. physik. Chem.* 66, 1636 (1962).

[138] R. O. McLaren, Rep. No. UTC 20002-Tr, Contract No. Nonr 3433 (00). United Techn. Corp., Sunnyvale, Calif., März 1963.

[139] P. G. Puranik u. E. V. Rao, *Indian J. Physics* 35, 177 (1961).

[140] L. Nemes, *Acta chim. Acad. Sci. hung.* 52, 179 (1967).

[141] L. Nemes, *Acta chim. Acad. Sci. hung.* 52, 189 (1967).

[142] T. A. Hariharan, *Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A* 48, 49 (1958).

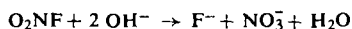
[143] M. G. Krishna Pillai, *Z. physik. Chem.* 218, 334 (1961).

[144] P. G. Puranik u. E. V. Rao, *Current Sci. (Bangalore)* 34, 559 (1965).

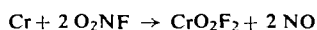
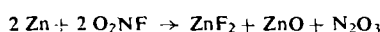
2.3. Chemische Eigenschaften

NO₂F ist in seinem chemischen Verhalten NOF sehr ähnlich. Wegen seiner hohen Reaktivität wird es bevorzugt in Apparaturen aus Quarz oder Nickellegierungen gehandhabt.

Als das Fluorid der Salpetersäure wird NO₂F durch 10-proz. NaOH quantitativ hydrolysiert^[2]



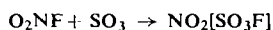
Die Reaktionen von NO₂F mit zahlreichen Elementen sind zuerst von *Ruff* qualitativ untersucht worden^[2], sehr viel eingehender von *Aynsley*, *Hetherington* und *Robinson*^[141]. Wie NOF kann NO₂F als starkes Oxidationsmittel und als Fluorierungsmittel wirken; beim Angriff auf Metalle ist das Produkt entweder ein Gemisch aus Oxid und Fluorid oder ein Oxidfluorid^[114], z. B.



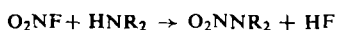
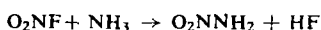
Einige Metalle wie Be, Mg, Ca oder Au sind bis 300 °C gegenüber NO₂F inert^[115].

Bei der Einwirkung von NO₂F auf nichtmetallische Elemente werden häufig Nitrylsalze mit entsprechenden Fluoroanionen gebildet. Vermutlich entsteht zunächst das Fluorid des betreffenden Elementes, das dann mit NO₂F als Fluorid-Donator weiterreagiert^[114] (vgl. Abschnitt B. 3).

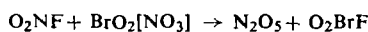
Als Säurefluorid reagiert NO₂F mit vielen Oxiden^[114, 115], z. B.



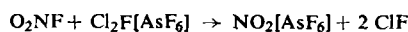
Auch gegenüber Ammoniak und sekundären Aminen verhält sich NO₂F wie für ein Säurefluorid zu erwarten^[145]; in der Gasphase oder in inerten Lösungsmitteln entstehen Nitrylamide



Eine Reaktion von NO₂F mit BrO₂[NO₃]^[117] wurde bei -78 °C in CCl₃F beobachtet,



und auch die folgende Umsetzung verläuft quantitativ^[146]



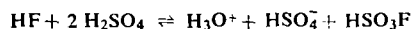
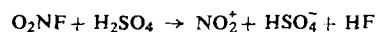
O₂F₂ ist gut löslich in NO₂F, ohne Reaktion bei -78 °C^[31].

NO₂F reagiert exotherm und irreversibel mit Schwefelsäure unter Bildung einer klaren, farblosen Flüssigkeit.

[145] H. C. Mandell, US-Pat. 3071438 (1. Jan. 1963), Pennsalt Chem. Corp.

[146] K. O. Christe, persönliche Mitteilung.

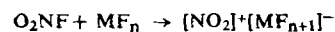
Bei Konzentrationen > 70 Mol-% werden farblose Kristalle der vermutlichen Zusammensetzung NO₂[HSO₄] abgeschieden^[147]. Aufgrund von Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit, Dichte und Viskosität sowie von kryoskopischen und Raman-spektroskopischen Daten wurde für diese Reaktion ein Zweistufen-Ablauf vorgeschlagen^[115, 147]



Selensäure absorbiert ebenfalls NO₂F (> 2 mol/mol Säure), auch H₃PO₄, doch sind diese Reaktionen noch nicht in allen Einzelheiten aufgeklärt worden^[115, 147].

Reaktionen von NO₂F mit einer Anzahl organischer Verbindungen wurden untersucht. Aromatische Kohlenwasserstoffe werden in recht glatter Reaktion nitriert. Nitrobenzol, Benzoesäure und Benzaldehyd bleiben weitgehend unverändert, während reaktive Verbindungen wie Anilin, Anisol, Furan usw. teerige Produkte ergeben. Äthanol reagiert unter Bildung von C₂H₅ONO₂, CH₃CHO, CH₃COOH^[115, 148].

Als Nitrierungsmittel ist NO₂F stärker als NO₂Cl und verdient Interesse bei der Aufklärung von Reaktionsmechanismen^[149, 150]. Nitrierungen mit NO₂F werden katalytisch beschleunigt durch Lewis-Säuren wie BF₃, PF₅, AsF₅, SbF₅, welche die heterolytische, zu [NO₂]⁺ führende Reaktion

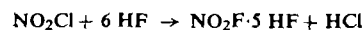


begünstigen. Als Reaktionsmedien werden Sulfolan oder *s*-Difluortetrachloräthan u. a. verwendet^[149–151]. Bei der Nitrierung von Benzotrifluorid mit NO₂F bei -100 °C konnte die Bildung eines 1:1:1-Komplexes aus NO₂F, C₆H₅CF₃ und BF₃ nachgewiesen werden, der sich bei -50 °C ohne zu schmelzen unter BF₃-Entwicklung zersetzt^[149, 151]. (Zur Wechselwirkung von NO₂F mit Lewis-Säuren vgl. Abschnitt B. 3)

Die Addition von NO₂F an Mehrfachbindungen war Gegenstand vieler Untersuchungen, die gemeinsam mit den entsprechenden Reaktionen von NOF in Abschnitt B. 4 diskutiert werden.

2.4. Das System Nitrylfluorid-Fluorwasserstoff

Eine Verbindung der Zusammensetzung NO₂F·5 HF (Fp < -78 °C; Kp ≈ 62 °C) wurde bei der Reaktion von Nitrylchlorid mit Fluorwasserstoff (Molverhältnis ≈ 1:5 bis 1:6; bei -17 °C in der flüssigen Phase oder bei 30–100 °C in der Gasphase) gefunden^[119–123].



[147] G. Hetherington, D. R. Hub u. P. L. Robinson, J. chem. Soc. (London) 1955, 4041.

[148] G. Hetherington u. P. L. Robinson, J. chem. Soc. (London) 1954, 3512.

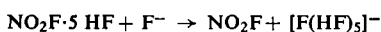
[149] G. A. Olah, L. Noszko u. A. Pavlath, Nature (London) 179, 146 (1957).

[150] S. J. Kuhn u. G. A. Olah, J. Amer. chem. Soc. 83, 4564 (1961).

[151] G. A. Olah u. S. J. Kuhn, J. Amer. chem. Soc. 80, 6541 (1958).

Reines $\text{NO}_2\text{F} \cdot 5\text{HF}$ leitet den elektrischen Strom nicht; die in Gegenwart von Feuchtigkeit beobachtete Leitfähigkeit wird der Bildung von $[\text{NO}_3\text{H}_2]^+[\text{F}(\text{HF})_n]^-$ zugeschrieben [120].

Chemisch verhält sich $\text{NO}_2\text{F} \cdot 5\text{HF}$ wie eine Mischung der Komponenten. Die einfachsten Reaktionen sind diejenigen mit der Lewis-Säure SbF_5 oder mit der Lewis-Base F^- [120]



Wie $\text{NOF} \cdot 3\text{HF}$ ist $\text{NO}_2\text{F} \cdot 5\text{HF}$ ein starkes Fluorierungs- und Oxidationsmittel; infolge von Sekundärreaktionen wie $2\text{NO}_2 + 4\text{HF} \rightarrow \text{NOF} \cdot 3\text{HF} + \text{HNO}_3$ oder NO_2Cl (als Reaktionsprodukt) $\rightarrow \text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{Cl}_2$, etc. ist das Reaktionsgeschehen aber häufig komplizierter als im Falle von $\text{NOF} \cdot 3\text{HF}$ [120].

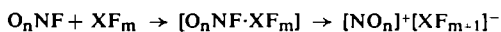
Besondere Erwähnung verdient die Reaktion von $\text{NOF}_2 \cdot 5\text{HF}$ mit Gold(1)-jodid, die zur Bildung von elementarem Gold führt ($\text{NOF} \cdot 3\text{HF}$ reagiert nicht mit AuJ). Die folgende Bruttoreaktion wurde vorgeschlagen [120]



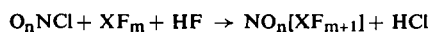
Insgesamt ist das System $\text{NO}_2\text{F}-\text{HF}$ bislang nur wenig untersucht worden und weitere Untersuchungen erscheinen angezeigt.

3. Reaktionen von NOF und NO_2F mit Acceptorfluoriden

NOF und NO_2F reagieren in charakteristischer Weise mit den verschiedensten Acceptor-(Lewis-Säure)-fluoriden, wobei in der Mehrzahl der Fälle die NF -Bindung heterolytisch gespalten wird und die entsprechenden Fluoroanionen entstehen



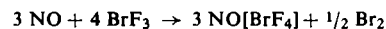
Die Reaktionen laufen bei milden Bedingungen, oft schon bei Trockeneistemperatur, ab. Die Wechselwirkung mit Acceptorfluoriden wie BF_3 , PF_5 und AsF_5 ist auch verantwortlich für die Erhöhung der Leitfähigkeit von flüssigem NOF und NO_2F in Gegenwart dieser Fluoride [58, 152]. NOCl bzw. NO_2Cl setzen sich mit Acceptorfluoriden und Fluorwasserstoff in polaren Medien wie flüssigem Schwefeldioxid oder Nitroalkanen ebenfalls zu Nitrosyl- bzw. Nitryl-fluorokomplexen um [153]; wahrscheinlich treten dabei intermediär NOF - bzw. $\text{NO}_2\text{F}-\text{HF}$ -Komplexe auf.



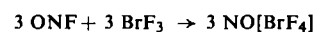
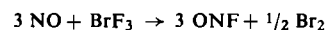
[152] M. S. Toy u. W. A. Cannon, Abstr. 151th Meeting Amer. chem. Soc. 1966, H47.

[153] S. J. Kuhn, Canad. J. Chem. 45, 3207 (1967).

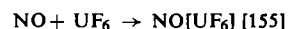
In einigen Fällen wurde beobachtet, daß Stickoxid mit stark oxidierenden Fluoriden unter Bildung der korrespondierenden Nitrosylfluorosalze reagiert. Man kann annehmen, daß NOF als Zwischenprodukt entsteht, und daß z. B. die Reaktion



sich in zwei Schritten vollzieht [154]

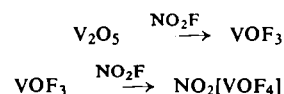


Auch die Reaktionen

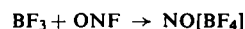
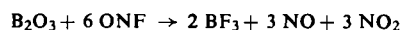
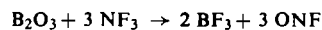


sollten als Zwischenprodukte NOF und TcF_5 bzw. UF_5 enthalten, die miteinander weiterreagieren. Ein ähnlicher Mechanismus kommt wohl auch für die gut untersuchten Reaktionen von NO mit WF_6 , ReF_6 , OsF_6 und PtF_6 in Frage; mit Ausnahme der Reaktion von NO mit WF_6 werden die Nitrosylsalze der verschiedenen Fluorosäuren erhalten [156]. Zudem wurde eine interessante Abstufung in der Reaktivität dieser Hexafluoride gegenüber NOF festgestellt [156] – in der genannten Reihenfolge steigt die Oxidationswirkung der Hexafluoride regelmäßig an: mit WF_6 und ReF_6 sind die Addukte (1:1 und 1:2 bei WF_6 , 1:2 bei ReF_6) die einzigen Reaktionsprodukte, während mit OsF_6 daneben eine Spur F_3NO (vgl. Abschnitt B.5) entsteht; IrF_6 ergibt $\text{NO}[\text{IrF}_6]$ neben F_3NO und F_2 , und die Reaktion $\text{PtF}_6 + \text{NOF}$ liefert $\text{NO}[\text{PtF}_6]$ und F_2 . $[\text{PtF}_7]^-$ wird auch in Gegenwart eines Fluorüberschusses nicht gebildet [156, 157].

Vor allem für das NO_2F ist eine Reaktion mit Oxiden bekannt, bei der das Endprodukt das Nitrylsalz einer Fluorosäure ist [114, 115], das zweifellos auf Lewis-Säure/Base-Wechselwirkung zwischen NO_2F und einem als Zwischenprodukt auftretendem Acceptorfluorid zurückzuführen ist. Das folgende Beispiel ist typisch:



Die Rolle von NOF als Reaktionszwischenprodukt, das anschließend entweder als Donator für Fluoridionen oder als Oxidationsmittel wirkt, gibt sich auch in vielen Reaktionen von NF_3 [65] zu erkennen, wie das folgende Beispiel illustriert



Entsprechend sind $(\text{NO})_2[\text{SiF}_6]$, $\text{NO}[\text{PF}_6]$ und $(\text{NO})_2[\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_4]$ die Endprodukte der Reaktionen von NOF mit SiO_2 , P_2O_5 bzw. SO_3 [65].

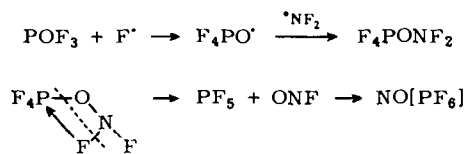
[154] P. Bouy, Ann. Chimie 4, 853 (1959).

[155] J. R. Geichman, E. A. Smith, S. S. Trond u. P. R. Ogle, Inorg. Chem. 1, 661 (1962).

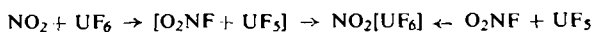
[156] N. Bartlett, S. Beaton u. N. K. Jha, Chem. Commun. 1966, 168.

[157] F. P. Gortsema u. R. H. Toeniskoetter, Inorg. Chem. 5, 1217 (1966).

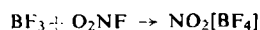
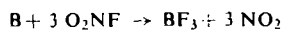
Eine weitere Reaktion in diesem Zusammenhang ist die durch Licht induzierte Reaktion von POF_3 mit N_2F_4 , bei der ebenfalls NOF als Zwischenprodukt angenommen wird [158]



NO_2 kann mit oxidierenden Fluoriden wie UF_6 in ganz analoger Weise wie NO reagieren, wobei das Nitrylsalz einer komplexen Fluorosäure entsteht; einen Hinweis auf das intermediäre Auftreten von NO_2F gibt die Beobachtung, daß die beiden Reaktionen $\text{UF}_5 + \text{NO}_2\text{F}$ und $\text{UF}_6 + \text{NO}_2$ identische Produkte liefern [159]



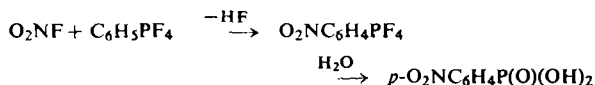
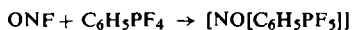
Eine allgemein anwendbare Darstellungsmethode für Nitrylsalze von Nichtmetallen (als Fluoroanionen) ist die Umsetzung des Elements mit NO_2F , die mit größter Wahrscheinlichkeit über das jeweilige Fluorid abläuft [115], z. B.



Ähnlich verhalten sich Si, Ge, P, As, Sb, Se, J₂, Te, u. a. [115].

NOF und NO_2F verhalten sich also gegenüber Acceptor-molekülen häufig gleich; eine auffallende Ausnahme ist die Reaktion mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$.

Bei tiefen Temperaturen bildet NOF mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$ in Freon® ein 1:1-Addukt, das sich bei $\approx 0^\circ\text{C}$ irreversibel zersetzt. Chemische Gründe sprechen dafür, daß es sich um das zu erwartende Nitrosylsalz $\text{NO}[\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_3]$ handelt. Im Gegensatz dazu greift NO_2F bei -30°C (in Freon®) den aromatischen Ring von $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$ unter Bildung eines Nitrophenyltetrafluorophosphorans an, welches bei der Hydrolyse *p*-Nitrophenylphosphorsäure liefert, entgegen der Erwartung, daß die PF_4 -Gruppe in *m*-Stellung dirigieren sollte [160]



In den Tabellen 3 und 4 sind die zur Zeit bekannten Reaktionen von NOF und NO_2F mit Acceptorfluoriden zusammengefaßt.

Zum überwiegenden Teil sind die Addukte NO_nF -Acceptorfluorid bei Raumtemperatur stabile Salze mit den

[158] M. Lustig, C. L. Bungardner u. J. K. Ruff, Inorg. Chem. 3, 917 (1964).

[159] J. R. Geichman, L. R. Swaney u. P. R. Ogle, U.S. Atomic Energy Commission Rep. GAT-T-971 (1962).

[160] R. Schmutzler u. G. S. Reddy, Inorg. Chem. 4, 191 (1965).

Kationen $[\text{NO}]^+$ bzw. $[\text{NO}_2]^+$. In einigen Fällen müssen die Verbindungen jedoch als Molekülkomplexe $\text{NO}_n\text{F} \cdot \text{XF}_m$, angesehen werden.

Tabelle 3. Reaktionen von Nitrosylfluorid mit Acceptorfluoriden.

Fluorid	Produkt	Lit.
BF_3	$\text{NO}[\text{BF}_4]$	[11]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$	$\text{NO}[\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_3]$	[160]
$\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$	$(\text{NO})_2[\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_4]$	[65]
ClF_3	$\text{NO}[\text{ClF}_4]$	[161, 162]
	$(\text{NOF} \cdot \text{ClF}_3?)$	
ClF	$\text{NO}[\text{ClF}_2]$	[56]
VF_3	$\text{NO}[\text{VF}_6]$	[163]
GeF_4	$(\text{NO})_2[\text{GeF}_6]$	[154]
AsF_3	$\text{NO}[\text{AsF}_6]$	[13]
BrF_3	$\text{NO}[\text{BrF}_4]$	[154, 164]
MoF_5	$\text{NO}[\text{MoF}_6]$	[155]
MoF_6	$\text{NO}[\text{MoF}_7] + \text{NOF} \cdot \text{MoF}_6$	[159, 165, 166]
TcF_6	$(\text{NO})_2[\text{TcF}_8]$	[57]
SbF_5	$\text{NO}[\text{SbF}_6]$	[13]
JF_5	$\text{NO}[\text{JF}_6]$	[14]
XeF_6	$(\text{NO})_2[\text{XeF}_8]$	[167]
XeOF_4	$\text{NOF} \cdot \text{XeOF}_4$	[167]
WF_6	$\text{NO}[\text{WF}_7] + \text{NOF} \cdot \text{WF}_6$	[159, 165, 166]
	$(\text{NO})_2[\text{WF}_8]$	[57, 156]
ReF_6	$(\text{NO})_2[\text{ReF}_8]$	[57, 156]
OsF_6	$(\text{NO})_2[\text{OsF}_8] \text{ [a]}$	[57]
	$\text{NO}[\text{OsF}_6] + \text{NO}[\text{OsF}_7] \text{ [b]}$	[156]
PtF_6	$\text{NO}[\text{PtF}_6] \text{ [c]}$	[156, 157, 168]
	$(\text{NO})_2[\text{PtF}_6] + \text{F}_2 \text{ [d]}$	[57]
UF_5	$\text{NO}[\text{UF}_6] \text{ [f]}$	[155]
UF_6	$\text{NO}[\text{UF}_7]$	[159, 165, 166, 169]

[a] Bei vermindertem Druck gibt das Addukt schon bei -30°C NOF ab und geht in $\text{NO}[\text{OsF}_7]$ über. [b] Es wurden auch geringe Mengen ONF_3 gefunden. [c] Aus $\text{ONF} + \text{PtF}_6 \rightarrow \text{NO}[\text{PtF}_6] + \frac{1}{2} \text{F}_2$; [d] mit einem großen Überschuß an ONF . [f] $\text{NO}[\text{UF}_6]$ entsteht auch aus NO und UF_6 .

Tabelle 4. Reaktionen von Nitrylfluorid mit Acceptorfluoriden.

Fluorid	Produkt	Lit.
BF_3	$\text{NO}_2[\text{BF}_4]$	[114, 170]
PF_3	$\text{NO}_2[\text{PF}_6]$	[114, 170]
ClF_3	[a]	[161]
VF_3	$\text{NO}_2[\text{VF}_6]$	[163]
GeF_4	$(\text{NO}_2)_2[\text{GeF}_6]$	[114]
AsF_3	$\text{NO}_2[\text{AsF}_6]$	[114]
SeF_4	$\text{NO}_2[\text{SeF}_5]$	[114]
BrF_3	$\text{NO}_2[\text{BrF}_4]$	[114]
BrF_5	[a]	[161]
MoF_6	$\text{NO}_2[\text{MoF}_7] + \text{NO}_2\text{F} \cdot \text{MoF}_6$	[159, 166]
SbF_5	$\text{NO}_2[\text{SbF}_6]$	[114, 170]
JF_5	$\text{NO}_2[\text{JF}_6]$	[114]
WF_6	$\text{NO}_2[\text{WF}_7] + \text{NO}_2\text{F} \cdot \text{WF}_6$	[159, 166]
UF_5	$\text{NO}_2[\text{UF}_6]$	[159]
UF_6	$\text{NO}_2[\text{UF}_7] + \text{NO}_2\text{F} \cdot \text{UF}_6$	[159, 166, 169]

[a] Keine Reaktion.

[161] E. D. Whitney, R. O. MacLaren, T. J. Hurley u. C. E. Fogle, J. Amer. chem. Soc. 86, 4340 (1964).

[162] J. W. Dale, US-Pat. 3167908 (2. Feb. 1965), Monsanto.

[163] H. C. Clark u. H. J. Emeléus, J. chem. Soc. (London) 1958, 190.

[164] A. Chretien u. P. Bouy, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 246, 2493 (1958).

[165] J. R. Geichman, P. R. Ogle u. L. R. Swaney, U.S. Atomic Energy Commission Rep. GAT-T-809 (1961).

[166] J. R. Geichman, E. A. Smith u. P. R. Ogle, Inorg. Chem. 2, 1012 (1963).

[167] G. J. Moody u. H. Selig, Inorg. nuclear Chem. Letters 2, 319 (1966).

[168] N. Bartlett u. S. Beaton, Chem. Commun. 1966, 167.

[169] P. R. Ogle, US-Pat. 3039846 (19. Juni 1962), U.S. Atomic Energy Commission.

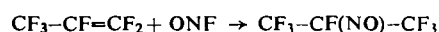
[170] D. Cook, S. J. Kuhn u. G. A. Olah, J. chem. Physics 33, 1669 (1960).

4. Addition von NOF und NO₂F an Doppelbindungen

Nitrosylfluorid und Nitrylfluorid lagern sich an die Doppelbindung von Fluorolefinen, Alkyl-perfluorvinyläthern, Fluorketonen und Fluorketenen an; auch die Addition an eine C=N-Bindung (in CF₃-N=CF₂) ist bekannt^[171]. Meistens werden dabei NOF und NO₂F als solche verwendet, jedoch kann z. B. NOF auch in situ erzeugt werden, indem eine Mischung von N₂O₄ (≈ NO[NO₃]) und KF in Sulfolan mit einem Fluorolefin umgesetzt wird^[172].

4.1. Fluorolefine und Alkoxy-fluorolefine

Addition von NOF an Fluorolefine unter Bildung der entsprechenden Perfluornitrosoverbindungen, z. B.

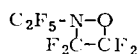


wurde bei einer Reihe solcher Verbindungen gefunden (vgl. Tabelle 5), wobei Ausbeuten und Reaktionsbedingungen in weiten Grenzen variieren. Manchmal entsteht die Perfluornitrosoverbindung nur als Nebenprodukt, und zahlreiche Seitenreaktionen treten als Folge von Oxidation, Fluorierung und Nitrierung des Fluorolefins auf; dies gilt besonders für das einfachste Fluorolefin CF₂=CF₂.

Tabelle 5. Additionsreaktionen von Nitrosylfluorid mit Fluorolefinen.

Fluorolefin	Produkt	Lit.
CF ₂ =CF ₂	CF ₃ CF ₂ NO	[174]
CF ₂ =CFCl	CF ₃ CF(NO)Cl	[172, 176]
CF ₃ CF=CF ₂	CF ₃ CF(NO)CF ₃	[171–173, 175]
(CF ₃) ₂ C=CF ₂	(CF ₃) ₂ CNO	[171, 173]
F ₂ C=CF	F ₂ C=CF(NO)	[172, 175]
F ₂ C=CF	F ₂ C=CF ₂	
Vgl. auch CF ₃ N=CF ₂ + ONF → (CF ₃) ₂ NNO		[171]
CF ₃ N=CF ₂ + O ₂ NF → (CF ₃) ₂ NNO ₂		[171]

Bei ihrer ersten Untersuchung der Reaktion von C₂F₄ mit NOF (in einem Glasrohr bei –78 °C und –100 °C) beobachteten *Barr* und *Haszeldine*^[174] eine Vielzahl von Reaktionsprodukten, unter denen sich C₂F₅NO nur als Nebenprodukt (1 %) befand. Die Hauptprodukte bei –100 °C waren O₂NCF₂CFO (17 %), *N*-perfluoräthyl-tetrafluoroxazetidin



(13 %), (CF₂NO)₂ (7 %) und C₂F₅NO₂ (1 %). In geringer Menge trat auch ein Polymerisationsprodukt der Zusammensetzung [–N–O–CF₂CF₂–]_n auf.



Die Bildung dieser Verbindungen wurde mit der Annahme gedeutet, daß primär vor allem C₂F₅NO entsteht; es muß

- [171] S. *Andreades*, J. org. Chemistry 27, 4163 (1962).
 [172] B. L. *Dyatkin*, E. P. *Mochalina*, R. A. *Bekker*, S. R. *Sterlin* u. I. L. *Knunyants*, Tetrahedron 23, 4291 (1967).
 [173] I. L. *Knunyants*, E. G. *Bykhovskaya*, V. N. *Frosin* u. Ya. M. *Kisel*, Doklady Akad. Nauk SSSR 132, 123 (1960).
 [174] D. A. *Barr* u. R. N. *Haszeldine*, J. chem. Soc. (London) 1960, 1151.
 [175] B. L. *Dyatkin*, E. P. *Mochalina*, R. A. *Bekker* u. I. L. *Knunyants*, Izvest. Akad. Nauk SSSR Ser. chim. 1966, 585.
 [176] B. L. *Dyatkin*, E. P. *Mochalina*, R. A. *Bekker*, S. R. *Sterlin* u. I. L. *Knunyants*, Ž. vses. chim. Obšč. im. D. I. Mendeleeva 11, 598 (1966).

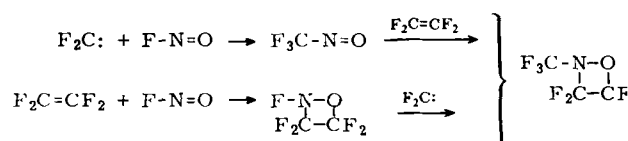
jedoch in Betracht gezogen werden, daß als Folge einer Reaktion von NOF mit dem Glas gebildete Stickoxide ebenfalls zu Produkten wie (CF₂NO)₂ und O₂NCF₂CFO führen könnten^[171].

N-Perfluoräthyl-tetrafluoroxazetidin wurde bei ganz anderen Reaktionsbedingungen auch von *Knunyants*^[173], der das C₂F₄/NOF-Gemisch 10 Std. über Aktivkohle/CaSO₄ auf 70–80 °C erwärmte, als ein Hauptprodukt gefunden. Bei der Aufarbeitung in wäßrigem Medium wurden Nebenprodukte wie O₂NCF₂COOH und C₂F₆ nachgewiesen. Auch *Andreades*^[171, 177] erhielt *N*-Perfluoräthyl-tetrafluoroxazetidin mit 55 % Ausbeute beim Erhitzen von C₂F₄ und NOF (Molverhältnis 2:1) auf 100 °C in einem Autoklaven. Es wurde gefolgert, daß die Addition von NOF an C₂F₄ im ersten Reaktionsschritt geschwindigkeitsbestimmend ist, da C₂F₅NO nur in Spuren isoliert werden kann, und da ferner bekannt ist, daß die Anlagerung des primär entstehenden C₂F₅NO an C₂F₄ bei tiefen Temperaturen und in Abwesenheit von Licht schnell erfolgt.

Ein wesentliches Nebenprodukt war auch Perfluorcyclobutan; weiter wurden kleinere Mengen des schon erwähnten Polymerisationsproduktes gebildet^[171, 177].

Die Hauptprodukte der Reaktion bei 200 °C waren COF₂ und CF₂NC₂F₅, wobei die Bildung des letzteren vermutlich auf eine Lösung der NO-Bindung des Oxazetidins zurückgeht^[171, 177].

Einen Hinweis für die Einschlebung einer CF₂-Gruppe (aus C₂F₄) in eine NF-Bindung lieferte die Untersuchung der Reaktion von C₂F₄ mit NOF unter UV-Bestrahlung^[178]. Unter den Produkten wurden Hexafluorcyclopropan sowie *N*-Trifluormethyl-tetrafluoroxazetidin gefunden, das auf einem der beiden folgenden Wege entstehen kann

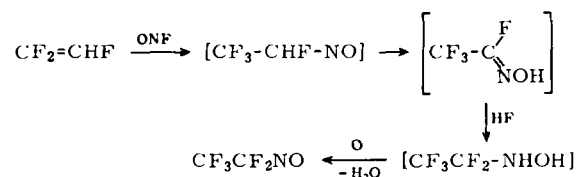


Ohne UV-Bestrahlung werden diese beiden Verbindungen nicht gebildet^[178].

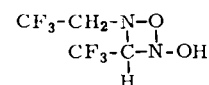
Wenn NOF mit höheren Fluorolefinen oder Chlorfluorolefinen längere Zeit unter Druck auf ≈120 °C erhitzt wird, entsteht als Hauptprodukt normalerweise ein perhalogeniertes Derivat von 1-Oxa-2-aza-cyclohexan^[171, 177]. Die Positionen der Substituenten sind bei keiner dieser Verbindungen sicher bekannt^[177].

Erhöht man bei der Reaktion von NOF mit CF₃CF=CF₂ den Druck, so sind (CF₃)₂CFONO, (CF₃)₂CO und (CF₃)₂C=NCF(CF₃)₂ die Hauptprodukte^[171].

Einen anderen Verlauf nimmt die Reaktion eines wasserstoffhaltigen Olefins, z. B. Trifluoräthylen, mit NOF^[173], bei der als Endprodukt C₂F₅NO entsteht. Die Reaktion kann durch folgendes Schema gedeutet werden



Noch unübersichtlicher ist die Reaktion von Vinylidenfluorid^[173], bei der ein bei 80 °C siedendes Produkt der vermuteten Struktur



- [177] S. *Andreades*, US-Pat. 3248394 (26. April 1966), duPont.
 [178] S. *Andreades*, Chem. and Ind. 1962, 782.

isoliert wurde. Da sowohl $\text{CF}_2=\text{CHF}$ als auch $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ explosionsartig mit NOF reagieren, muß die Umsetzung in einem inerten Lösungsmittel ausgeführt werden.

Additionsreaktionen von NOF oder NO_2F mit Alkylperfluorvinyläthern verlaufen ohne Katalysator glatt und mit guter Ausbeute [176, 179, 180] (vgl. Tabelle 6).

In Verbindung mit Untersuchungen über die Anlagerung von NOF und NO_2F an verschiedene andere Fluorolefenderivate lassen sich nach *Knunyants et al.* [182] Aussagen über den Mechanismus dieser Reaktionen gewinnen. Mit steigender Elektronenaffinität der Doppelbindung wird eine Umkehr von elektro-

Tabelle 7. Additionsreaktionen von Nitrosylfluorid und Nitrylfluorid mit Fluorketonen und -ketenen.

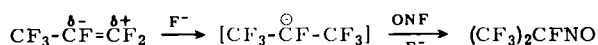
Reaktion	Produkt	Lit.
$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{O} + \text{ONF}$	$(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{ONO})$	[12]
$\text{CF}_3(\text{CF}_2\text{NO}_2)\text{C}=\text{O} + \text{ONF}$	$\text{CF}_3\text{CF}(\text{ONO})\text{CF}_2\text{NO}_2$	[186]
$(\text{ClCF}_2)_2\text{C}=\text{O} + \text{ONF}$	$(\text{ClCF}_2)_2\text{CF}(\text{ONO})$	[183]
$\text{F}_2\text{C}-\text{C}=\text{O} + \text{ONF}$	$\text{F}_2\text{C}-\text{CF}(\text{ONO})$	[12, 183]
$\text{F}_2\text{C}-\text{CF}_2 + \text{ONF}$	$\text{F}_2\text{C}-\text{CF}_2$	
$\text{F}_2\text{C}-\text{C}=\text{O} + \text{O}_2\text{NF}$	$\text{F}_2\text{C}-\text{CF}(\text{ONO}_2)$	[12, 183]
$\text{F}_2\text{C}-\text{CF}_2 + \text{O}_2\text{NF}$	$\text{F}_2\text{C}-\text{CF}_2$	
$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{O} + \text{ONF}$	$(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{NO})\text{CFO}$ [a]	[184]

[a] Entsteht auch bei der Addition von NOF an $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CFO}$ [185].

Tabelle 6. Additionsreaktionen von Nitrosylfluorid und Nitrylfluorid mit Alkoxy-fluorolefinen.

Alkoxyfluorolefin	Produkt mit ONF	Lit.	Produkt mit O_2NF	Lit.
$\text{CF}_2=\text{CFOCH}_3$	$\text{CF}_2(\text{NO})\text{CF}_2\text{OCH}_3$	[179]	$\text{CF}_2(\text{NO}_2)\text{CF}_2\text{OCH}_3$	[180]
$\text{CF}_2=\text{CFOC}_2\text{H}_5$	$\text{CF}_2(\text{NO})\text{CF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	[179]	$\text{CF}_2(\text{NO}_2)\text{CF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	[180]
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFOCH}_3$	$\text{CF}_3\text{CF}(\text{NO})\text{CF}_2\text{OCH}_3$	[179, 181]	$\text{CF}_3\text{CF}(\text{NO}_2)\text{CF}_2\text{OCH}_3$	[180]
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFOC}_2\text{H}_5$	$\text{CF}_3\text{CF}(\text{NO})\text{CF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	[179]	$\text{CF}_3\text{CF}(\text{NO}_2)\text{CF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	[180]
$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFOC}_2\text{H}_5$	$(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{NO})\text{CF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	[179]	$(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{CF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	[180]
$\text{CFCl}=\text{CF}_2\text{OCH}_3$			$\text{CF}(\text{NO}_2)\text{ClCF}_2\text{OCH}_3$	[180]
$\text{CFCl}=\text{CF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$			$\text{CF}(\text{NO}_2)\text{ClCF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	[180]

philem zu nucleophilem Reaktionsmechanismus beobachtet. So verläuft die Addition von NOF an Fluorolefenderivate des Äthylens (einschließlich der Perfluorvinyläther) nach einem elektrophilen Mechanismus und wird dementsprechend durch Lewis-Säuren wie BF_3 (in Sulfolan) katalysiert [172, 175, 176]. Beginnend mit Perfluorpropen wird die Reaktion nucleophil und spricht auf Fluoridionen-Katalyse an.



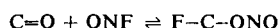
Eine ähnliche Inversion des Reaktionsmechanismus kennt man auch von anderen Reaktionen der Fluorolefine und ihrer Derivate, z. B. Halogenierung, Hydrohalogenierung, Acylierung u. a. [182].

Die Addition von Nitrosylfluorid oder Nitrylfluorid an Difluormethylen-trifluormethylamin (vgl. Tabelle 5) läuft rasch und quantitativ bei niedriger Temperatur ab, vermutlich nach einem nucleophilen Mechanismus über das resonanzstabilisierte Anion $\text{CF}_3-\overset{\ominus}{\text{N}}-\text{CF}_3$ [171].

4.2. Fluorketone und -ketene

Einige Reaktionen dieser Art sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Das Gleichgewicht



stellt sich bei tiefer Temperatur schnell ein. Die Stabilität des so gebildeten α -Fluoralkylnitrites hängt stark von der Natur der Substituenten und von der

[179] B. L. Dyatkin, R. A. Bekker, Yu. S. Konstantinov u. I. L. Knunyants, Doklady Akad. Nauk SSSR 165, 1305 (1965).

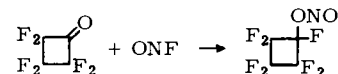
[180] B. L. Dyatkin, R. A. Bekker u. I. L. Knunyants, Doklady Akad. Nauk SSSR 168, 1319 (1966).

[181] B. L. Dyatkin, R. A. Bekker u. I. L. Knunyants, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. 1965, 1121.

[182] B. L. Dyatkin, E. P. Mochalina u. I. L. Knunyants, Usp. Chim. 35, 979 (1966).

Temperatur ab [12, 183]. Beispielsweise absorbiert $(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{C}=\text{O}$ bei 0°C eine äquimolare Menge NOF; die Mischung zeigt im IR-Spektrum die charakteristischen Nitritbanden. Schon bei 20°C werden jedoch die Ausgangssubstanzen zurückerhalten [12, 183]. Ebenso zerfallen die Verbindungen $(\text{ClCF}_2)_2\text{C}(\text{F})\text{ONO}$ und $(\text{ClCF}_2)_2\text{C}(\text{F})\text{ONO}_2$ bei Raumtemperatur in die Komponenten $(\text{ClCF}_2)_2\text{C}=\text{O}$ und NOF bzw. NO_2F [183].

Das bislang stabilste Fluornitrit ist das Heptafluorocyclobutylnitrit



Perfluorocyclobutanon reagiert auch mit NO_2F bei tiefer Temperatur unter Bildung von Heptafluorocyclobutylnitrat, dem ersten Beispiel für ein Fluoralkylnitrat. Die Additionsprodukte von NOF und NO_2F mit Fluorketonen zerfallen nicht nur sehr leicht in ihre Komponenten, sondern gehen auch verschiedene Sekundärreaktionen ein, z. B. thermische Ringöffnung beim Heptafluorocyclobutylnitrit und -nitrat. Das bei der Ringöffnung entstehende 4-Nitroso- bzw. 4-Nitrohexafluorbutyrylfluorid wird unmittelbar erhalten, wenn die Reaktion von Perfluorocyclobutanon mit NOF bzw. NO_2F nicht bei oder unterhalb Raumtemperatur, sondern bei 100°C durchgeführt wird [183].

5. Trifluoraminoxid, F_3NO

Über diese erst in jüngster Zeit entdeckte Verbindung mit O-N-F-Gruppierung wurde von mehreren Arbeitsgruppen unabhängig voneinander berichtet. Die

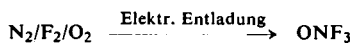
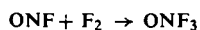
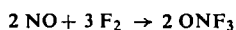
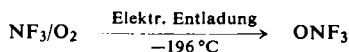
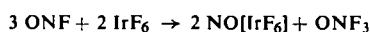
[183] S. Andreades, US-Pat. 3032400 (19. Juni 1962), duPont.

[184] N. Mukhamedaliev, Yu. A. Cheburkov u. I. L. Knunyants, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. 1965, 1982.

[185] Yu. A. Cheburkov, N. Mukhamedaliev u. I. L. Knunyants, Doklady Akad. Nauk SSSR 165, 127 (1965).

[186] I. L. Knunyants, A. V. Fokin u. V. A. Komarov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. 1966, 466.

Synthese gelang auf verschiedenen Wegen^[187–192], zu-
meist über die oxidierende Fluorierung von NO oder
NOF (dem Primärprodukt der Reaktion NO + F₂),
z. B.



Auch bei der Pyrolyse von (NO)₂[NiF₆] (dargestellt
aus NiF₂, F₂ und NOF) bei 350 °C in einer Fluorat-
mosphäre entsteht ONF₃^[187]. Schließlich wird, einer
in^[193] zitierten, unveröffentlichten Arbeit von *Pilipo-*
vich et al. zufolge, ONF₃ bei der Reaktion eines ClF₃/
ClO₂-Gemisches mit HNF₂ erhalten.

ONF₃ ist, verglichen mit den Syntheseausgangsstof-
fen, recht reaktionsträge und ähnelt in mancher Be-
ziehung dem mit ihm isoelektronischen Tetrafluor-
kohlenstoff CF₄; es greift Glas und viele Metalle bei
Raumtemperatur nicht an und reagiert mit Wasser
sehr langsam. Beim Erhitzen in Gefäßen aus Nickel
oder Monel® ist ONF₃ bis 300 °C thermisch sta-
bil^[188, 192]. Gegenüber verschiedenen organischen
und anorganischen Substanzen wirkt ONF₃ als star-
kes Oxidationsmittel^[188].

Die Struktur von ONF₃ konnte aus dem IR-^[187, 188, 193]
und dem ¹⁹F-NMR-Spektrum (vgl. Tabelle 8), die
beide eine Formulierung als Hypofluorit F₂NOF aus-

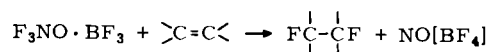
schließen, ohne weiteres bestimmt werden. Die IR-
Fundamentalschwingungen wurden unter Annahme
einer C_{3v}-Symmetrie zugeordnet.

Über die Chemie von ONF₃ ist noch wenig bekannt.
Additionsreaktionen mit Fluorolefinen führen zu
RONF₂^[188]. Bei der Photolyse von ONF₃ (–196 °C)
entsteht das Radikal F₂NO•, das durch sein ESR-
Spektrum identifiziert wurde^[188].

Trifluoraminoxid reagiert mit Acceptorfluoriden wie
BF₃^[194, 195], AsF₅^[187, 188, 195] oder SbF₅^[188, 195].
Über das F₃NO·BF₃-Addukt kann ONF₃ von Ver-
unreinigungen wie N₂O, SiF₄, NO₂F, NOF, NF₃ usw.
befreit werden; F₃NO·BF₃ dissoziiert beim Erwärmen
auf Raumtemperatur wieder vollständig in seine
Komponenten^[194]. Bei –126 °C ist die Bildung eines
2:1-Adduktes aus BF₃ und F₃NO beobachtet wor-
den^[195]. Die thermische Stabilität solcher Addukte
nimmt in der Reihe F₃NO·SbF₅ > F₃NO·AsF₅ >
F₃NO·BF₃ > F₃NO·2 BF₃ ab^[187, 188, 195]. Hydro-
lyse von F₃NO·AsF₅ führt zu NO₂[AsF₆]. Aus den
IR- und ¹⁹F-NMR-Spektren kann geschlossen wer-
den, daß die festen 1:1-Addukte ionischen Charakter
haben und das Kation [F₂NO]⁺ enthalten (Symmetrie
C_{2v}), dessen Struktur der des isoelektronischen COF₂
gleicht^[195].

Die IR-Spektren dünner Filme der Komplexe zeigen außer
den jeweiligen [MF₆][–]-Banden starke Banden bei 1857, 1162
und 905 cm^{–1}, die den Frequenzen ν(NO), ν_s(NF) und
ν_{as}(NF) zuzuordnen sind^[188]. Auch die ¹⁹F-NMR-Spek-
tren der gelösten Addukte (Lösungsmittel HF) deuten beim
F₃NO·AsF₅ und F₃NO·SbF₅ auf einen ionischen Aufbau der
Formulierung [F₂NO]⁺[MF₆][–]; in beiden Fällen wurde ne-
ben der Resonanz von [AsF₆][–] (+60 ppm) bzw. [SbF₆][–]
(+135 ppm) die NF-Resonanz als 4:5:4-Triplett bei –331
± 3 ppm (alle gegenüber CCl₃F) mit J_{NF} = 250 Hz beob-
achtet^[188].

Die Addukte von F₃NO mit Lewis-Säuren können zur
Fluorierung von Olefinen unter milden Bedingungen
mit hohen Ausbeuten verwendet werden^[196], z. B.



6. Oxy-difluoramine (N,N-Difluorhydroxylamine), RONF₂

In den letzten Jahren sind einige Vertreter einer neuen
Verbindungsklasse mit der Atomgruppierung –ONF₂
bekannt geworden. Bei ihrer Darstellung dienten
F₂NNF₂, gelegentlich auch NF₃, CF₃NF₂ oder
SO₂(F)NF₂ als Quelle für NF₂-Radikale. Einige der
Bildungsreaktionen setzen erst bei UV-Bestrahlung
ein, andere, z. B. F₅SOF + N₂F₄ → F₅SONF₂ + NF₃,
laufen freiwillig ab. Da Verbindungen wie F₅SOF,
CF₃OF, CF₃OOCF₃ usw. sich gegenüber N₂F₄ als ox-
idierende Fluorierungsmittel verhalten, treten oft zahl-
reiche Nebenprodukte (NF₃, NO, SF₆, SO₂F₂, SOF₄,
NO₂, COF₂, CF₄ u. a.) auf, die ein aufwendiges Trenn-
verfahren (z. B. Gaschromatographie) erforderlich
machen.

Die eindeutig charakterisierten Verbindungen mit
–ONF₂-Gruppierung sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 8. Physikalische Eigenschaften von Trifluoraminoxid.

Fp (°C)	–161,5 ± 1,0	[192, 196]
Kp (°C)	–160	[188]
	≈ –89	[192, 196]
	–85	[188]
¹⁹ F-NMR	1:1:1-Triplett, J _{NF} = 136 Hz, δ _F (CCl ₃ F) = –363 ± 2 ppm (flüssig bei –90 °C)	[188]
	1:1:1-Triplett, J _{NF} = 135,5 Hz, δ _F (CCl ₃ F) = –365,7 ± 0,2 ppm (gelöst in CCl ₃ F bei –82 °C)	[187]
IR		[187, 188, 193]
Thermodynamische Daten		[193]

[187] N. Bartlett, J. Passmore u. E. J. Wells, Chem. Commun.
1966, 213.

[188] W. B. Fox, J. S. MacKenzie, N. Vanderkooi, B. Sukornik,
C. A. Wamser, J. R. Holmes, R. E. Eibeck u. B. B. Stewart,
J. Amer. chem. Soc. 88, 2604 (1966).

[189] W. B. Fox, J. S. MacKenzie u. R. K. Vitek, Brit. Pat.
1054330 (11. Jan. 1967), Allied Chem. Corp.

[190] W. B. Fox, J. S. MacKenzie u. R. K. Vitek, Brit. Pat.
1066679 (26. April 1967), Allied Chem. Corp.

[191] W. B. Fox, J. S. MacKenzie u. R. K. Vitek, US-Pat.
3306834 (28. Feb. 1967), Allied Chem. Corp.

[192] W. Maya, US-Pat. 3320147 (16. Mai 1967), North Ameri-
can Aviation.

[193] E. C. Curtis, D. Pilipovich u. W. H. Momberly, J. chem.
Physics 46, 2904 (1967).

[194] W. B. Fox, J. S. MacKenzie u. R. K. Vitek, Brit. Pat.
1055190 (18. Jan. 1967), Allied Chem. Corp.

[195] K. O. Christe, W. Maya u. W. Sawodny, noch unveröffent-
licht; K. O. Christe, persönliche Mitteilung.

[196] D. Pilipovich, US-Pat. 3346652 (10. Okt. 1967), North
American Aviation.

Tabelle 9. Oxyfluoramine.

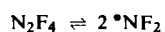
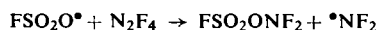
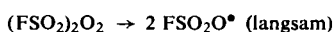
Verbindung	Darstellung	Kp (°C)	Charakterisiert durch	Lit.
CF ₃ ONF ₂	CF ₃ OF + N ₂ F ₄ /UV CF ₃ OF + N ₂ F ₄ /UV oder CF ₃ OSF ₄ NF ₂ + NaOH	-60 ± 1 -59,8	¹⁹ F-NMR ¹⁹ F-NMR	[201] [204]
FC(O)ONF ₂	CF ₃ OOCF ₃ + N ₂ F ₄ /130 °C oder UV	-53	IR (Gas), ¹⁹ F-NMR	[198, 202]
FSO ₂ ONF ₂	FC(O)OOC(O)F + N ₂ F ₄ (FSO ₂) ₂ O ₂ + N ₂ F ₄	≈ 0 -2,5 ± 0,5	IR (Gas), ¹⁹ F-NMR Fp = 128,8 ± 0,5 °C IR (Gas), ¹⁹ F-NMR	[202] [198, 203]
F ₃ SONF ₂	SO ₃ + N ₂ F ₄ /hv (2537 Å) FSO ₂ OF + N ₂ F ₄ F ₃ SOF + N ₂ F ₄ F ₃ SOF + N ₂ F ₄ /UV	-10,0	IR(Gas), ¹⁹ F-NMR Fp = -139 ± 1 °C IR (Gas), ¹⁹ F-NMR	[158] [198] [200] [201]
CF ₃ ON(F)CF ₃ (CF ₃) ₂ NONF ₂	CF ₃ OOCF ₃ + CF ₃ NF ₂ (CF ₃) ₂ NOH + NF ₂ Cl/CsF	-25 [a]	IR(Gas), ¹⁹ F-NMR ¹⁹ F-NMR	[198] [205]

[a] Nicht bestimmt; im Reaktionsprodukt ließ sich (CF₃)₂NONF₂ nicht von (CF₃)₂NO trennen.

Eine Anzahl weiterer Verbindungen dieses Typs wurde durch Reaktion von CF₃O-Radikalen (erzeugt durch Spaltung von CF₃OOCF₃) mit N₂F₄ erhalten; diese Produkte sind nur massenspektrometrisch und durch ihr IR-Spektrum belegt ^[199].

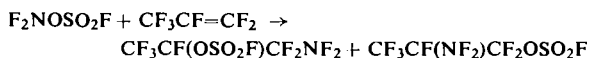
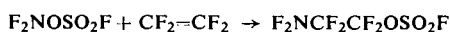
Die Bildung von R₂ONF₂ wurde auch bei der Reaktion von F₃NO mit Fluorolefinen erwähnt ^[188], jedoch stehen Einzelheiten noch aus.

Die Reaktion von N₂F₄ mit (FSO₂)₂O₂, die homogen und ohne Druckänderung verläuft, wurde zwischen -15 und +15 °C kinetisch untersucht; folgende Reaktionsschritte wurden vorgeschlagen ^[199]

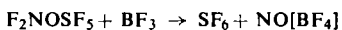


FSO₂ONF₂ entsteht auch bei der Umsetzung von FSO₂OF mit N₂F₄ über einen ähnlichen Radikalmechanismus ^[199].

Nur wenige Reaktionen von Oxy-difluoraminen sind bisher bekannt geworden. FSO₂ONF₂ geht bei Wärmezufuhr eine Additionsreaktion mit Fluorolefinen wie Tetrafluoräthylen oder Hexafluorpropen ein ^[197]



Einige Oxy-difluoramine reagieren mit elektrophilen und nucleophilen Reagentien ^[200], z. B.



jedoch reagiert FSO₂ONF₂ mit BF₃ nicht.

[197] M. Lustig u. G. H. Cady, Inorg. Chem. 2, 388 (1963).

[198] G. N. Sausen, US-Pat. 3214465 (26. Okt. 1965), duPont.

[199] G. von Ellenrieder, E. Castellano u. H. J. Schumacher, Z. physik. Chem. N.F. 57, 19 (1968).

[200] J. K. Ruff, Inorg. Chem. 4, 1788 (1965).

[201] W. M. Hale u. S. M. Williamson, Inorg. Chem. 4, 1342 (1965).

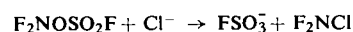
[202] W. B. Fox, G. Franz u. L. R. Anderson, Inorg. Chem. 7, 382 (1968).

[203] M. Lustig u. G. H. Cady, Inorg. Chem. 2, 388 (1963).

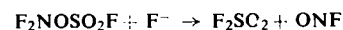
[204] J. M. Shreeve, L. C. Duncan u. G. H. Cady, Inorg. Chem. 4, 1516 (1965).

[205] D. Babb u. J. M. Shreeve, unveröffentlicht; J. M. Shreeve, persönliche Mitteilung.

F₃SONF₂ und FSO₂ONF₂ unterscheiden sich auch in ihrer Reaktivität gegenüber Nucleophilen: F₃SONF₂ wird von Cl⁻ oder F⁻ bei 150 °C nicht angegriffen, FSO₂ONF₂ setzt sich mit Cl⁻ um (Ausbeute 90 %)



Mit F⁻ reagiert FSO₂ONF₂ anders ^[200], nämlich nach



C. Nitrylhypofluorit („Fluornitrat“) O₂NOF

Cady ^[206, 207] erhielt O₂NOF bei der Reaktion von Salpetersäure mit elementarem Fluor. Er fand, daß dabei sowohl konzentrierte als auch stark verdünnte HNO₃ Explosionen auslösten, während die Umsetzung bei Verwendung von 4N HNO₃ einigermaßen ungefährlich war. Anderen Autoren zufolge ist es sicherer, Fluor bei Raumtemperatur in konzentrierte ^[208] oder sogar 100-proz. HNO₃ ^[209] einzuleiten; eine ausführliche Arbeitsvorschrift gibt Kwasnik ^[210]. Eine andere Synthese von NO₃F beruht auf der Reaktion von KNO₃ mit Fluor ^[211, 212].

Wechselnde Mengen NO₃F entstehen auch aus OF₂ und NO₂ ^[130]. Schließlich wurde die Bildung von NO₃F bei der Elektrolyse von Gemischen aus HF mit NO oder N₂O an Nickelelektroden beobachtet; NO₃F wird an der Anode bei niedrigem Potential erzeugt, während bei höherem Potential überwiegend OF₂ gebildet wird ^[100, 213, 214].

[206] G. H. Cady, J. Amer. chem. Soc. 56, 2635 (1934).

[207] G. H. Cady, US-Pat. 2076364 (6. April 1937).

[208] D. G. Hill u. L. A. Bigelow, J. Amer. chem. Soc. 59, 2127 (1937).

[209] O. Ruff u. W. Kwasnik, Angew. Chem. 48, 328 (1935).

[210] W. Kwasnik in G. Brauer: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Band 1. F. Enke, Stuttgart 1960, S. 181.

[211] D. M. Yost u. A. Beerbower, J. Amer. chem. Soc. 57, 782 (1935).

[212] L. Viscido, J. E. Sicre u. H. J. Schumacher, Z. physik. Chem. N.F. 32, 182 (1962).

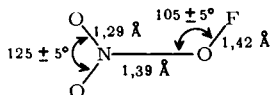
[213] S. Evans, H. H. Rogers u. J. H. Johnson, Rep. R-5077 (1963), Rocketdyne, Canoga Park, Calif.

[214] H. H. Rogers, S. Evans u. J. H. Johnson, J. electrochem. Soc. 111, 701 (1964).

Struktur: Obwohl die chemischen Eigenschaften von vornherein für die Formulierung als Hypofluorit sprachen, führten frühe Untersuchungen des Parachors^[208] zunächst zur Annahme der cyclischen Struktur



Etwa gleichzeitig veröffentlichte Elektronenbeugungsmessungen^[215] zeigten jedoch folgende Struktur und Bindungsparameter an



In neuerer Zeit wurde das IR-Spektrum von NO₃F mit dem von NO₃Cl verglichen^[216, 217] (s. auch^[126]). Acht der zu erwartenden neun Fundamentalschwingungen konnten beobachtet werden. Eine planare Struktur der Symmetrie C_s (s.o.) wird für wahrscheinlich gehalten, und eine NF-Bindung kann aufgrund der spektroskopischen Befunde mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

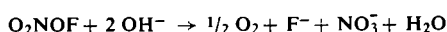
Physikalische und chemische Eigenschaften: Einige physikalische Daten der Verbindung sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10. Physikalische Eigenschaften von Nitrylhypofluorit.

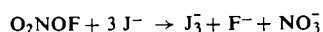
Fp (°C)	-181 ± 0,2	[208]
	-175	[209, 210]
Kp (°C/Torr)	≈ -42	[206, 207, 211]
	-80 bis -78/103	[208]
	-79/99	[209, 210]
	-45,9/760	[209, 210]
Verdampfungswärme (kcal·mol ⁻¹)	4,726	[209, 210]
Trouton-Konstante (cal·grad ⁻¹ ·mol ⁻¹)	20,8	[209, 210]
Kritische Temperatur (°C)	67,2	[209, 210]
d _{flüssig}	2,2148-0,003114·T	
	1,507 [a]	[209, 210]
d _{fest}	1,951 [b]	[209, 210]
Thermodynamische Daten		[218]

[a] Beim Siedepunkt; [b] bei -193,2 °C.

„Fluornitrat“ ist ein giftiges, farbloses Gas, unberechenbar explosiv im gasförmigen, flüssigen und festen Zustand^[206, 207, 209, 211]. NO₃F ist ein starkes Oxidationsmittel, das bei Kontakt mit vielen organischen Verbindungen wie Äthanol, Äther, Anilin etc. spontan Explosionen auslöst, trockenes Glas jedoch nicht angreift. In Wasser ist NO₃F mäßig löslich; die Lösung entwickelt langsam Sauerstoff, schneller bei Alkalizusatz^[206, 207, 209]



In wäßriger Jodidlösung tritt folgende Reaktion ein



[215] L. Pauling u. L. O. Brockway, J. Amer. chem. Soc. 59, 13 (1937).

[216] A. J. Arvia, L. F. Cafferata u. H. J. Schumacher, Chem. Ber. 96, 1187 (1963).

[217] A. J. Arvia, L. F. Cafferata u. H. J. Schumacher, An. Asoc. quim. argent. 51, 319 (1963).

Ag⁺ gibt mit NO₃F einen als „Ag₂O₃“ formulierten schwarzen Niederschlag. Mn²⁺ wird in Gegenwart von Ag⁺ zu MnO₄⁻ oxidiert^[211].

Gelbe, feste Additionsverbindungen unbekannter Struktur entstehen aus NO₃F und TiCl₄ oder SbCl₅^[209].

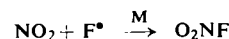
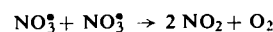
In einer neueren Untersuchung^[219] über chemische Eigenschaften von NO₃F wurde gefunden, daß sich die Verbindung anscheinend an die Doppelbindung von Äthylen anlagern läßt, vermutlich unter Bildung von FCH₂CH₂ONO₂. Anders verläuft die Reaktion von NO₃F mit Tetrafluoräthylen, bei der COF₂ und CF₃NO₂ entstehen, möglicherweise über das instabile C₂F₅ONO₂. Bei der thermisch oder durch UV-Bestrahlung eingeleiteten Reaktion von NO₃F mit SF₄ entsteht eine Vielzahl von Produkten, u.a. SF₆, NO₂F, SOF₂, NO₂, O₂, jedoch nicht F₅SONO₂. Mit N₂F₄ werden NF₃, NO₂, NO₂F und NOF erhalten^[219].

Die thermische Zersetzung von NO₃F ist eingehend untersucht worden. Wie schon angedeutet, stellen diese Untersuchungen eine Verbindung zwischen NO₃F und den einfachen Stickstoff-oxidfluoriden NOF und vor allem NO₂F her. NO₃F zerfällt im Temperaturbereich von 80 bis 130 °C bei Drucken zwischen 0,6 und 400 Torr in homogener, unimolekularer Reaktion in NO₂F und Sauerstoff^[125-127]. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann durch Verdünnung mit Ar, N₂, O₂, CO₂, NO₂, OF₂ usw. variiert werden.

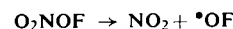
Es wird angenommen, daß der erste und zugleich geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Thermolyse die Spaltung der OF-Bindung ist^[125-127, 130].



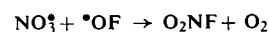
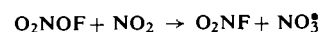
Die Aktivierungsenergie dieser Reaktion, die ein Maß für die Stärke der OF-Bindung in NO₃F ist, wird mit 29,7^[125, 126] und 32,3 kcal/mol^[127] angegeben. Die relativ schnellen Folgeschritte der Reaktion sind^[125-127]



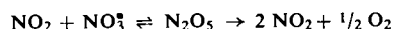
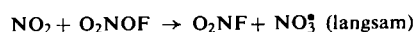
In einer früheren Untersuchung über die Kinetik dieser Reaktion^[220] war der Primärschritt als



angenommen worden, gefolgt von



Weitere kinetische Untersuchungen befassen sich mit der bimolekularen Reaktion von NO₃F mit NO₂^[221] zwischen 80 und 110 °C



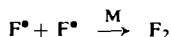
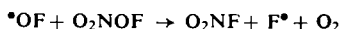
[218] O. G. Talakin, L. A. Akhanshchikova, E. N. Sosnovskii, A. P. Pankratov u. A. N. Zhercheninov, Ž. fiz. Chim. 36, 1065 (1962).

[219] B. Tittle u. G. H. Cady, Inorg. Chem. 4, 259 (1965).

[220] L. Viscido, Arch. Bioquim., Quim. Farm. (Tucuman) 9, 89 (1961); Chem. Abstr. 58, 13179 (1963).

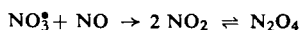
[221] J. E. Sicre u. H. J. Schumacher, Z. physik. Chem. N.F. 32, 355 (1962).

Diese Arbeit war von Interesse, nachdem der Einfluß von zugesetztem NO_2 auf die Geschwindigkeit des unimolekularen Zerfalls von NO_3F entdeckt worden war^[127]. Aus dem gleichen Grunde wurde die Wirkung von Fluor auf die NO_3F -Zersetzung untersucht (zwischen 90 und 110 °C bei $p_{\text{F}_2} = 0,3\text{--}400$ Torr und $p_{\text{NO}_3\text{F}} = 25\text{--}100$ Torr). Man nimmt an, daß das Fluor OF -Radikale erzeugt, die sofort mit weiterem NO_3F reagieren^[222]



Die Zersetzungsgeschwindigkeit von NO_3F wird durch Zusatz von nur 0,1 Torr F_2 bereits verdoppelt.

Auch die Kinetik der Reaktion von NO_3F mit NO ist im Bereich von -110 bis $+42$ °C untersucht worden; vor allem bei höheren Temperaturen ist es eine homogene Reaktion zweiter Ordnung, deren einzige Produkte NOF und NO_2 sind



[222] J. E. Bolzan, J. E. Sicre u. H. J. Schumacher, Z. physik. Chem. N. F. 41, 101 (1964).

[223] N. Bowman, J. Space Flight 2, 1 (1950).

[224] J. F. Gall, Amer. Rocket Soc. J. 29, 95 (1959).

[225] J. R. Jones, US-Pat. 2805 127 (3. Sept. 1957), Olin Mathieson Chem. Corp.

D. Anwendung der Stickstoff-oxidfluoride

Neben zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten dieser Verbindungsklasse in der Chemie, die in den vorangegangenen Abschnitten zusammengefaßt wurden, ist die Rolle der Stickstoff-oxidfluoride als Oxidationsmittel in Raketentreibstoffen besonders wichtig. Man darf annehmen, daß viele dazu vorliegende Informationen noch gesperrt sind; auf die Möglichkeit derartiger Verwendung von NOF , NO_2F ^[223, 224] (und NO_3F ^[189, 190]) wurde schon 1950 hingewiesen.

Weiterhin ist vorgeschlagen worden, mit NOF flüssiges SO_3 gegen Polymerisation zu stabilisieren, wozu geringe Mengen an NOF (0,1–3 %) ausreichen^[225]. Die Angabe, daß NOF bei UV-Bestrahlung auch als Nitrosierungsmittel für cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe geeignet sei^[226, 227] wurde von anderer Seite nicht bestätigt^[4].

Oxy-difluoramine, RONF_2 , wirken als Polymerisationsinitiatoren, besonders auf Fluorolefine^[198].

Abschließend sei noch der sehr fragwürdige Vorschlag erwähnt, NO_3F als Kampfgas zu verwenden^[228].

Eingegangen am 3. April 1968 [A 644]
Übersetzt von Dr. K. W. Böldcker, Karlsruhe

[226] B. B. Brown, US-Pat. 2719 116 (27. Sept. 1955), Olin Mathieson Chem. Corp.

[227] B. B. Brown, Can. Pat. 521 764 (14. Febr. 1956), Olin Mathieson Chem. Corp.

[228] T. Leipert, Wiener klin. Wschr. 51, 549 (1938).

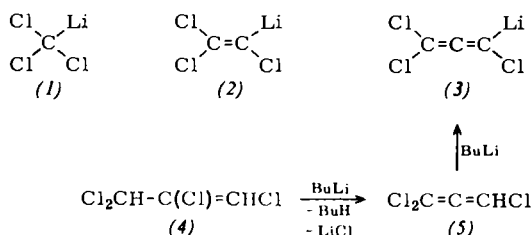
ZUSCHRIFTEN

Cycloaddukte aus Trichlorallenyl-lithium^[1]

Von G. Köbrich und E. Wagner^[*]

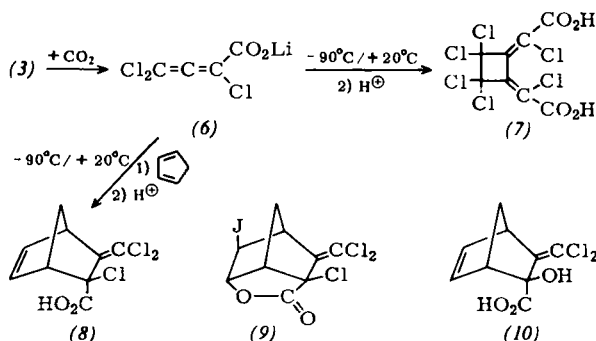
Trichlorallenyl-lithium (3) interessiert als Homologes der früher synthetisierten Carbenoide (1) und (2)^[2]; zudem waren Lithium-allene bisher nur als Intermediärverbindungen bekannt^[3].

Wir erhielten stabile Lösungen von (3) bei der Umsetzung von Trichlorallen (5)^[4] oder – vorteilhafter – von 1,2,3,3-Tetrachlor-1-propen (4) (cis und/oder trans)^[5] mit einem bzw. zwei mol n-Butyllithium in Trapp-Mischung bei -110 °C.



Trichlorallen (5) wird schneller metalliert als es aus (4) gebildet wird, da man neben (3) nur (4) erhält, falls man (4) mit weniger als 2 mol n-Butyllithium umsetzt. Aus der Carboxylierung von (3) resultiert mit 90 % Ausbeute ein Gemisch dimerer Carbonsäuren. Es besteht etwa zur Hälfte aus (7)^[4], welches sich als Dimethylester ($\text{Fp} = 161,5\text{--}163,5$ °C) ab-

trennen läßt^[6]. Den Nachweis für die annähernd quantitative Bildung monomeren Trichlorallenyl-lithiums aus (4) erbringt die Dien-Reaktion des primären Carboxylierungsproduktes (6) mit (bei -90 °C zugemischtem) Cyclopentadien zu einem strukturell einheitlichen Addukt $\text{C}_9\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_2$ vom $\text{Fp} = 141\text{--}143$ °C [Ausbeute 91 %, bezogen auf eingesetztes (4)]. Von den vier denkbaren Isomeren entscheidet die Jodlacton-Reaktion^[7] zum Tricyclus (9) ($\text{Fp} = 157\text{--}158$ °C; $\nu_{\text{C=O}} = 1800 \text{ cm}^{-1}$) zugunsten von (8). In heißer NaHCO_3 -Lösung bildet sich aus (8) kein Tricyclus^[7], sondern (10) ($\text{Fp} = 111\text{--}112$ °C).



Die tiefviolette Farbe des Trichlorallenyl-lithiums deutet auf eine Ionenpaar-Struktur mit den Grenzformen (11a) und (11b). Die hiernach mögliche Ambidenz wird – zumindest formal – bei der Umsetzung mit Chlorameisensäuremethyl-