

- [3] S. Mitsui u. S. Imaizumi, J. Chem. Soc. Jap., Pure Chem. Sect. 79, 1436 (1958); Chem. Zbl. 1959, 17036.
 [4] S. Mitsui, T. Watanabe u. S. Imaizumi, J. Chem. Soc. Jap., Pure Chem. Sect. 79, 1442 (1958); Chem. Zbl. 1959, 17037.
 [5] Kyowa Fermentation Industry Co. Ltd., Franz. Pat. 1438 616 (1965); Chem. Abstr. 66, 11176m (1967).
 [6] R. Graf, Angew. Chem. 80, 179 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 172 (1968).
 [7] G. Lohaus, Chem. Ber. 105, 2791 (1972).

Einfache Synthese von Carbonylchloridfluorid und Carbonylbromidfluorid

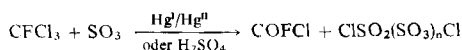
Von Günter Siegemund^[*]

Herrn Professor Werner Schultheis zum 70. Geburtstag gewidmet

Die bisher bekannten Darstellungsmethoden für Carbonylchloridfluorid und Carbonylbromidfluorid erfordern den Umgang mit Halogenfluoriden oder Fluorwasserstoff bzw. die Anwendung von Druck. Außerdem bilden sich bei diesen Synthesen^[1-3] Gemische von Carbonylhalogenidfluoriden unterschiedlicher Zusammensetzung.

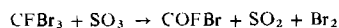
Wir fanden, daß die zu Phosgen führende, katalysierte Reaktion von Tetrachlorkohlenstoff mit Schwefeltrioxid^[4] auch auf Chlorfluor- und Bromfluor-methane übertragbar ist und einen bequemen Zugang zu COFCl und COFBr unter Verwendung konventioneller Glasapparaturen ermöglicht.

Bei Einwirkung von SO₃ auf Trichlorfluormethan, in Gegenwart von Quecksilbersalzen oder Schwefelsäure, entstehen schon bei Raumtemperatur ausschließlich Carbonylchloridfluorid und Sulfurylchlorid bzw. Polyschwefelsäurechloride.



COFCl ist nur durch mitgerissenes CFCl₃ verunreinigt, das durch Destillation gut abtrennbar ist.

Tribromfluormethan^[5] reagiert mit SO₃ ohne Zusatz von Katalysatoren einheitlich zu Carbonylbromidfluorid, Schwefeldioxid und Brom.



COF₂ ist gaschromatographisch auch hier nicht nachweisbar. Von den Nebenprodukten läßt sich Brom durch Addition an Trichloräthylen entfernen; Schwefeldioxid kann nur durch eine aufwendige Destillation abgetrennt werden, stört jedoch im allgemeinen nicht.

Carbonyldifluorid kann ebenfalls nach dieser Methode durch Umsetzung von CF₂Br₂ mit SO₃ synthetisiert werden.

Carbonylchloridfluorid

In einem 1 l-Dreihalskolben mit Thermometer, Tropftrichter mit Tauchrohr, Magnetrührer und zwei übereinandergesetzten Dimroth-Kühlern (+10°C, -30°C) wurden innerhalb von 5 h bei 28–34°C zu 600 g 65-proz. Oleum 275 g (2 mol) CFCl₃ gegeben. Das sich entwickelnde Gas

gelangte über die Kühler und durch eine H₂SO₄-Waschflasche in eine Kühlfalle (-78°C), wo 138 g eines Gemischs kondensierten (3% CO₂, 23% CFCl₃, 74% COFCl ≅ 60% Ausb.).

In der gleichen Apparatur wurden 470 g (5.87 mol) SO₃, die je 1 g Hg₂SO₄ und HgSO₄ enthielten, innerhalb von 3 h mit 227 g (1.66 mol) CFCl₃ versetzt. Dabei stieg die Temperatur auf 61°C. Das in der Kühlfalle kondensierte Produkt (142 g) wurde durch Tieftemperatur-Destillation fraktioniert [Ausb. 114 g ≅ 83% COFCl, K_p = -45 bis -40°C [^[1]: -42°C]].

Carbonylbromidfluorid

200 g (2.5 mol) SO₃ wurden in einem 500 ml-Dreihalskolben mit Thermometer, Tropftrichter, Magnetrührer und zwei übereinander angeordneten Kühlern (+10°C, 0°C) vorgelegt und innerhalb von 2 h bei 37–43°C mit 135 g (0.5 mol) CFBr₃ versetzt. Vor der Kondensation wurde das gasförmige Produkt zur Entfernung von Brom durch eine UV-belichtete Waschflasche mit CHCl=CCl₂ geleitet. Aus dem farblosen Falleninhalte (80 g) wurden 60 g eines von -17.5 bis -10°C siedenden Gemisches erhalten (3% CO₂, 29.5% SO₂, 67.5% COFBr ≅ 64% Ausb.).

Eingegangen am 27. Juli 1973 [Z 901]

[1] W. Kwasnik in W. Klemm: Inorganic Chem. Vol. 1, 242, FIAT-Berichte 1939–1946 (1948); R. R. Patty u. R. T. Lagemann, Spectrochim. Acta 15, 60 (1959).

[2] J. H. Simons, D. F. Herman u. W. H. Pearlson, J. Amer. Chem. Soc. 68, 1672 (1946); H. J. Emeléus u. J. F. Wood, J. Chem. Soc. 1948, 2183; R. N. Haszeldine u. H. Iserson, J. Amer. Chem. Soc. 79, 5801 (1957); K. O. Christe u. A. E. Pavlath, J. Org. Chem. 29, 3007 (1964).

[3] P. Voss u. H. Niederprüm, US-Pat. 3 595 763 (1971), Farbenfabriken Bayer.

[4] Beilstein: Handbuch der Organischen Chemie, Band III, System-Nr. 199, 4. Auflage.

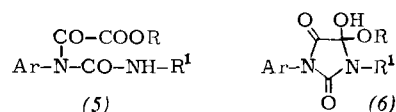
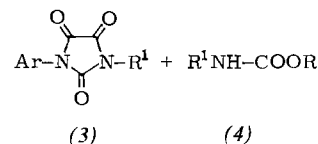
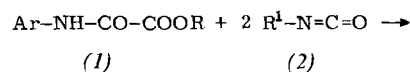
[5] J. M. Birchall u. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1959, 16.

Reaktionen von Isocyanaten mit N-Aryl-oxamidsäureestern^[1]

Von Kurt Kraft und Johannes Reese^[*]

Herrn Professor Werner Schultheis zum 70. Geburtstag gewidmet

Durch basenkatalysierte Umsetzung von N-Aryl-oxamidsäureestern (1) (R = CH₃, C₂H₅, C₄H₉) mit Isocyanaten (2) erhielten wir 1,3-disubstituierte 2,4,5-Trioxoimidazoli-



[*] Dr. G. Siegemund
 Farbwerke Hoechst AG
 623 Frankfurt 80, Postfach 800320

[*] K. Kraft und Dr. J. Reese
 Reichhold-Albert-Chemie AG, Forschungsabteilung Kunstharze
 6202 Wiesbaden-Biebrich, Postfach 9101