

Received: February 10, 1981

REAKTIONEN DES FLUORCYANS, FCN

HELMUT SCHACHNER und WOLFGANG SUNDERMEYER

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg (B.R.D.)

SUMMARY

By reaction of cyanogen fluoride with fluorine compounds like COF_2 , SF_4 , SOF_4 and HF in the presence of nucleophilic catalysts the addition products CF_3NCO , CF_3NSF_2 , CF_3NSOF_2 and CF_3NH_2 could be obtained together with polymer and copolymer products of FCN. By rearrangement and further reaction of intermediates also $\text{CF}_3\text{-O-CO-F}$, $(\text{CF}_3)_2\text{N-CO-F}$ and the hitherto unknown compounds $\text{CF}_3\text{-N}(\text{CN})_2$ and $\text{F}_2\text{C=N-CF}_2\text{-NSOF}_2$ are formed.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Reaktion von Fluorcyan mit fluorhaltigen Verbindungen wie COF_2 , SF_4 , SOF_4 und HF konnten mit Hilfe nucleophiler Katalysatoren neben Polymer- und Co-Polymerprodukten des FCN auch die niedermolekularen Additionsprodukte CF_3NCO , CF_3NSF_2 , CF_3NSOF_2 und CF_3NH_2 dargestellt werden. Durch Umlagerung und Weiterreaktion der dabei auftretenden Zwischenprodukte entstehen außerdem $\text{CF}_3\text{-O-CO-F}$, $(\text{CF}_3)_2\text{N-CO-F}$ und die bisher nicht beschriebenen Verbindungen $\text{CF}_3\text{-N}(\text{CN})_2$ und $\text{F}_2\text{C=N-CF}_2\text{-NSOF}_2$.

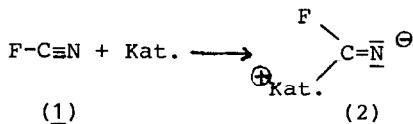
EINLEITUNG

Noch vor dem ersten IR-spektroskopischen Nachweis von Fluorcyan bei der Fluorierung von Dicyan [1] wurden die Frequenzen der Fundamentalschwingungen, die Bindungs-längen, Kraftkonstanten, Ionisierungspotentiale und thermodynamischen Daten vorausberechnet [2,3]. Präparativ brauchbar ist jedoch nur die 1960 gefundene Pyrolyse von Cyanurfluorid bei 1300°C unter verminderter Druck geworden [4], ein Verfahren, das wir durch Verwendung neuerer Konstruktionsmaterialien und einer Außenheizung anstelle der induktiven verbessert haben [5].

Erstaunlicherweise sind bis heute kaum Arbeiten veröffentlicht worden [4,6,7], bei denen Fluorcyan präparativ eingesetzt wurde. Dies mag an der hohen Toxizität [8] und Explosivität -insbesondere unter Katalyse von BF_3 bzw. HF - liegen. Letztere ist unter sonst gleichen Bedingungen höher als bei Acetylen [9]. Wir wollten mehr über die Chemie des FCN wissen und berichten über die folgenden Reaktionen.

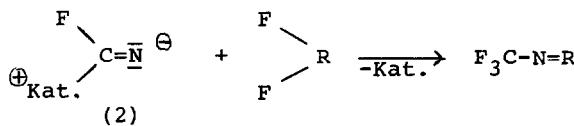
ERGEBNISSE und DISKUSSION

Die außergewöhnliche Stärke der C-F-Bindung im Fluorcyan zeigt sich auf Grund der im Molekül vorliegenden Bindungsverhältnisse (Bindungsordnung 1,45) [10] auch in seinem chemischen Verhalten. So reagiert Fluorcyan nicht entsprechend einer Dissoziation gemäß F^- und CN^+ , sondern muß offenbar erst durch einen Katalysator in ein reaktionsfähiges Zwischenprodukt überführt werden:



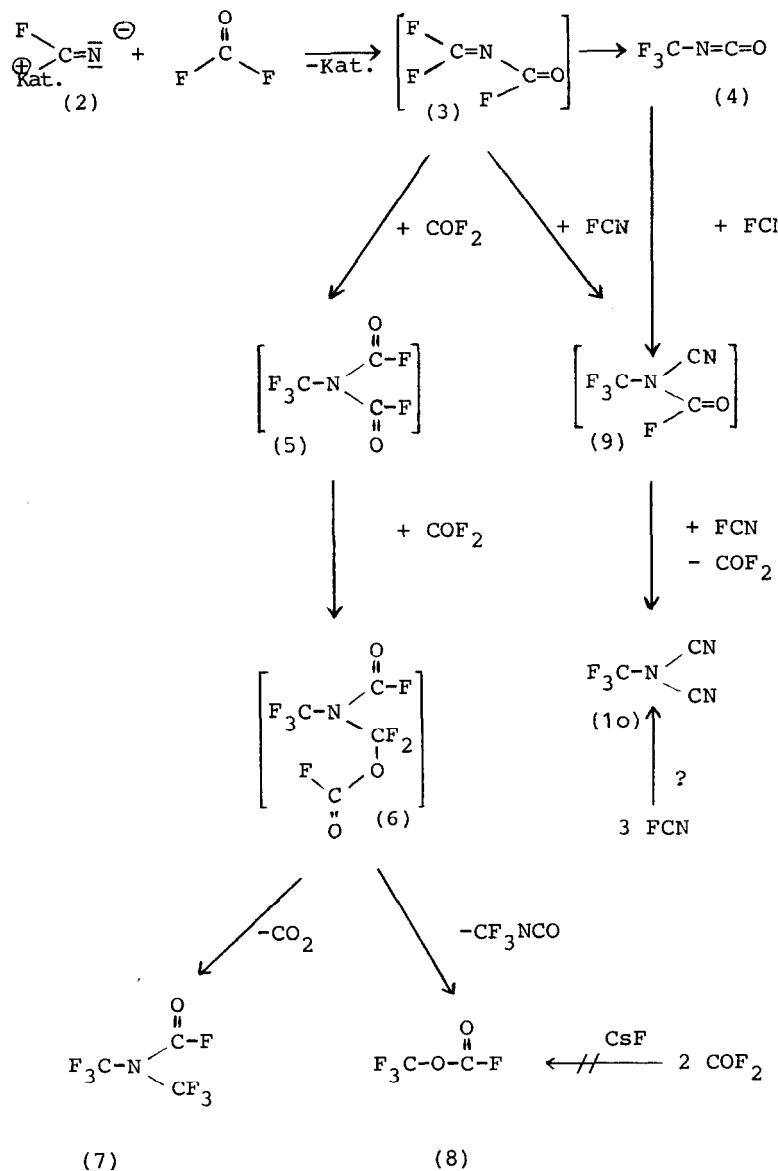
Von diesem Zwischenprodukt ausgehend kann man alle Haupt- und Nebenprodukte bei den hier beschriebenen Reaktionen mit COF_2 , SF_4 , OSF_4 und HF erklären, insbe-

sondere auch dann, wenn mehr als ein Molekül des Reaktionspartners oder des FCN in Reaktion getreten sind. Bei allen Umsetzungen konnte jedoch selbst unter milden Bedingungen und in noch so großer Verdünnung die Bildung von Cyanurfluorid, $(FCN)_3$, bzw. Oligomeren beobachtet werden.



Reaktionspartner	R	Hauptprodukt
OCF_2	$\geq \text{CO}$	$\text{F}_3\text{C}-\text{NCO}$ (4)
SF_4	$\geq \text{SF}_2$	$\text{F}_3\text{C}-\text{NSF}_2$
OSF_4	$\geq \text{S(O)F}_2$	$\text{F}_3\text{C}-\text{NS(O)F}_2$
2 HF	-H, -H	$\text{F}_3\text{C}-\text{NH}_2$

Besonders vielfältig sind die Reaktionsprodukte bei der Umsetzung von Fluorphosgen mit FCN unter CsF - oder Dimethylaminopyridin-Katalyse (siehe Reaktionsschema). Die Reaktionsschritte über die nicht isolierten Verbindungen 3, 5, 6 und 9 werden durch das Auftreten der Verbindungen 4, 7, 8 und 10 nahegelegt und durch Vergleich mit bekannten Reaktionsmechanismen ähnlicher Verbindungen gestützt. 4 entsteht analog der Umsetzung von $\text{F}_3\text{C-CN}$ mit COF_2 [11], wobei $\text{F}_3\text{C-CF=N-COF}$ (entspr. 3) als Zwischenprodukt vermutet wird. Auch bei der Fluorierung von ClC(O)N=CCl_2 entsteht nur $\text{F}_3\text{C-NCO}$ als Umlagerungsprodukt des erwarteten 3 [12]. Daß jedoch 3 als Zwischenprodukt auftreten muß, schließen wir daraus, daß $\text{F}_3\text{C-NCO}$ selbst unter sonst gleichen bzw. drastischen Reaktionsbedingungen nicht mit COF_2 über 5 und 6 zu 7 und 8 weiterreagiert. Ein weiterer Hinweis auf die mögliche Existenz von 3 ergibt sich aus den massenspektroskopischen Untersuchungen der einzelnen Fraktionen, bei denen die Massenzahl 111, der Molpeak für $\text{F}_3\text{C-NCO}$ auftaucht, aber die prozentuale Häufigkeit der einzelnen Fragmente gegenüber Lit. [13] stark differiert.



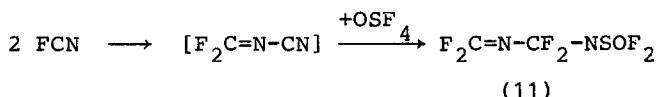
SCHEMA. Reaktionsprodukte aus COF₂ und FCN

Die Bildung von 5 ist vergleichbar der Reaktion zu Ph-N(COF)₂ aus Ph-NCO und COF₂ [11]. Unter Annahme der Zwischenstufe (6) lassen sich die Endprodukte (7) und (8) ebenfalls erklären: die CO₂-Abspaltung aus R-O-CO-F ist mit ¹⁴C-Tracer-Untersuchungen belegt [11], während 8 weder unter gleichen, noch unter modifizierten Reaktionsbedingungen nur aus COF₂ allein darstellbar ist.

Kein Beweis für die Existenz von 3 ist die Bildung von F₃C-N(CN)₂ (10), da dieses sowohl aus der direkten Reaktion von FCN mit COF₂ als auch aus F₃C-NCO und FCN in Gegenwart von CsF erhalten werden konnte. Der IR-spektroskopische Nachweis von COF₂ bei letzterer Reaktion deutet auf den Ablauf über 9 hin. Neben den weniger aussagekräftigen IR- und ¹⁹F-NMR-Spektren wird die Existenz des bislang unbekannten F₃C-N(CN)₂ (10) vor allem durch die Fragmentierung (metastabiler Peak) des Massenspektrums belegt.

Auf Grund seiner spektroskopischen Daten lässt sich außerdem (F₃C)₂N-CN nachweisen, wobei der Reaktionsweg, ebenso wie bei seiner Bildung aus ClCN und KF [4], ungeklärt ist.

Mit Schwefeltetrafluorid reagiert Fluorcyan bereits bei -78°C mit 54% Ausbeute zum Trifluormethyliminoschweifeldifluorid, F₃C-N=SF₂, das anhand der bekannten Daten identifiziert wurde [15]. Mit OSF₄ und Dimethylamino-pyridin als Katalysator reagiert FCN zum Trifluormethyl-iminoschwefeloxiddifluorid, CF₃-NS(O)F₂, dessen spektroskopische Daten bereits bekannt sind [16]. Als Nebenprodukt konnte von uns die Verbindung 11 erhalten und identifiziert werden, die offenbar über ein "Dimeres" des Fluorcyans entstanden ist.



Fluorwasserstoff katalysiert die explosionsartige Polymerisation von Fluorcyan [9]. Leitet man jedoch sehr langsam FCN bei -78°C in HF ein, so bildet sich Trifluor-

methylamin (neben Polymerprodukten). Dies entspricht der umgekehrten Zersetzungreaktion des früher von uns be-



schriebenen CF_3NH_2 bei Raumtemperatur [17,18]. Eine angeblich stabile Verbindung $\text{F}_2\text{C}=\text{NH}$ [6] konnten wir auch bei diesen Experimenten nicht bestätigen.

Es gelang uns nicht, FCN mit folgenden fluorhaltigen Substanzen zur Reaktion zu bringen: PF_3 , PF_5 , OPF_3 , AsF_5 , SOF_2 , HgF_2 und XeF_2 . Neben Cyanurfluorid und polymeren Produkten, konnten nur noch die Addukte $\text{AsF}_5 \cdot (\text{FCN})_3$, welches auch durch direkte Reaktion dargestellt werden konnte, und $\text{PF}_5 \cdot (\text{FCN})_3$ erhalten werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

IR-Spektren: Perkin-Elmer 457. - Massenspektren: Varian-MAT CH7. - ^{19}F -NMR-Spektren: JEOL 56.4 MHz; δ -Werte in ppm/ CFCl_3 ext. Standard.

Reaktion von FCN mit COF_2

In einem 100 ml Stahlautoklaven werden 2 g CsF vorgelegt und nacheinander 13.2 g (0.2 mol) COF_2 und 9 g (0.2 mol) FCN kondensiert. Man lässt auf -78°C auftauen und röhrt 3 Stunden bei dieser Temperatur. Die TiefTemperaturrektifikation (Kolonnenkopf -78°C) und weitere Reinigung an der Vakuumapparatur führt zu folgender Produktverteilung:

41.4 % nicht umgesetztes COF_2
13.8 % $\text{CF}_3\text{-N}(\text{CN})_2$
8.8 % $\text{CF}_3\text{-NCO}$
5.8 % $\text{CF}_3\text{-O-CO-F}$
4 % $(\text{FCN})_3$
3.6 % $(\text{CF}_3)_2\text{N-CN}$
2.3 % $(\text{CF}_3)_2\text{N-C(O)F}$
20.3 % polymerer Rückstand (incl. CsF)

Die Produktverteilung ist stark von der Reaktionszeit und der Qualität des Katalysators abhängig. (CsF schmelzen, unter Argon in Kugelmühle fein pulv.)

CF₃-NCO (4) IR (Gas): 2320 s (asym. NCO), 2293 s (asym. NCO), 1460 m (sym. NCO), 1208 s (asym. CF), 1160 s (sym. CF), 1152 s (CF) cm⁻¹. - ¹⁹F-NMR: 49.5 ppm s/CFCl₃ ext. Standard. - MS (70eV): m/e = 111 (66.15%; M⁺), 92 (91.6%; M-F), 69 (100%; CF₃). -

CF₃-N(CN)₂ (10) IR (Gas): 2285 s (CN), 1335 vs (C-N), 1245 vs, 1225 vs, 1160 m (alle CF), 1075 s, 785 w cm⁻¹. - ¹⁹F-NMR: 62.0 ppm s/CFCl₃ ext. Standard. - MS (70eV): m/e = 135 (22.3%; M⁺), 116 (13.4%; M-F), 71 (1.7%; F(CN)₂), 69 (100%; CF₃). m* = 35.4 (m/e = 135 → m/e = 69), CF₃/N(CN)₂.

(CF₃)₂N-COF (7) [19] IR (Gas): 1890 s (CO), 1378 vs (asym. NC), 1350 sh (sym. NC), 1039 m, 1000 s (CF), 735 vw, 715 w cm⁻¹. - ¹⁹F-NMR (-50°C): 57.7 ppm d (CF₃, J = 17 Hz, Integr. 6); -2.7 ppm sept. (-C(O)F, J = 18 Hz, Integr. 1). -

CF₃-O-CO-F (8) IR (Gas): 1905 s, 1899 s (beide CO), 1293 m, 1262 vs, 1174 vs (alle CF), 1025 w, 1019 w (beide CO), 770 vw, 675 w cm⁻¹. - ¹⁹F-NMR (-60°C): 63 ppm d (CF₃, J = 9.8 Hz, Integr. 3); 17.5 ppm q (-C(O)F, J = 10.1 Hz, Integr. 1). - MS (70eV): m/e = 132 (8%; M⁺), 85 (12%; CF₃O), 69 (100%; CF₃), 66 (12%; CF₂O), 47 (50%; FCO), 44 (38%; CO₂), 28 (-; CO).

(CF₃)₂N-CN IR (Gas): vgl. Lit. [15]. - ¹⁹F-NMR: 59.3 ppm s (CF₃). - MS (70eV): m/e = 178 (6%; M⁺), 159 (-; M-F), 133 (9.5%; M-FCN), 114 (9%; M-NCF₂), 90 (-; CF₂NCN), 69 (100%; CF₃), 50 (7%; CF₂).

Reaktion von FCN mit SF₄ : CF₃N=SF₂

In einem 50 ml Stahlautoklaven werden 1.12 g gut getrocknetes CsF als Katalysator vorgelegt und nacheinander 6.5 g (0.06 Mol) SF₄ und 2.5 g (0.06 Mol) FCN kondensiert. Unter Rühren läßt man innerhalb einer Stunde auf -78°C auftauen und röhrt zur Vervollständigung der Reaktion noch weitere 10 Stunden bei -78°C. Tieftemperaturrektifikation über eine 20 cm Vigreux-Kolonne bei -65°C Kolonnenkopftemperatur ergibt 5 g (= 54% Ausbeute) wasserklares CF₃N=SF₂ mit einem Siedepunkt von -7 bis -5°C. Literaturangaben: Kp. -6 bis -5°C, Schmp. -125°C.

IR(Gas): 1385 vs (N=S), 1210 s (sym. CF), 1175 s (asym. CF), 818 w (SF), 760 m (CF), 715 m (asym. SF), 510 w cm⁻¹. - ¹⁹F-NMR: 49.4 ppm t (CF₃, J = 11.3 Hz, Integr. 3), -49.7 ppm q (SF₂, J = 9.8 Hz, Integr. 2).

Reaktion von FCN mit SOF₄ : CF₃N=SOF₂

In einem 50 ml Stahlautoklaven werden 0.5 g Dimethylaminopyridin als Katalysator vorgelegt und nacheinander 4.5 g (0.1 Mol) FCN und 12.4 g (0.1 Mol) SOF₄ einkondensiert. Nach 20 Stunden Reaktion bei -40°C und 2 Tagen bei Raumtemperatur unter Schütteln werden SOF₄, CF₃NSOF₂ und SO₂F₂ im Verhältnis 6:2:1 gefunden neben CF₃N(CN)₂ und festen gelben Rückständen.

IR (Gas): 1460 (asym. NSO), 1340 (sym. NSO), 1230 (CF), 1182 (asym. CN), 868 (asym. SF). - ¹⁹F-NMR: 50.6 ppm t (CF₃, J = 7.9 Hz), -45.6 ppm q (SF₂, J = 7.9 Hz). - MS (70eV): m/e = 169 (19%; M⁺), 150 (49.2%; M-F), 69 (100%; CF₃).

Werden in einem 300 ml Stahlautoklaven 2 g Dimethylaminopyridin und 160 g (1.29 Mol) SOF₄ vorgelegt (großer Überschuß, um Reaktion des FCN mit sich selbst zurückzudrängen) und 15 g (0.33 Mol) FCN dazukondensiert und 5 Tage bei 15°C unter Schütteln reagieren gelassen, so erhält man neben SOF₄, wenig SO₂F₂, CF₃NSOF₂ und (FCN)₃ eine klare Flüssigkeit, die spektroskopisch als F₂C=N-CF₂-NSOF₂ identifiziert wird.

IR (Gas): 1725 (CN), 1458 (asym. NSO), 1330 (sym. NSO), 1268, 1222 (beide CF), 1194 (CN), 1145, 1115 (beide CF), 1000, 960, 860 cm^{-1} . - $^{19}\text{F-NMR}$: Multipletts im CF- und SF-Bereich. - MS (70eV): m/e = 214 (22.9%; M⁺), 195 (30%; M-F), 150 (100%; M-NCF₂), 114 (12.9%; M-NSOF₂).

Reaktion von FCN mit HF : CF₃NH₂

In einem an eine Stahl-Hochvakuumapparatur angegeschlossenen PFEP-Reagenzglas, dessen oberer Teil von außen auf -78°C gekühlt ist, werden ca. 5 ml wasserfreier Fluorwasserstoff vorgelegt und bei einem Vordruck von 120 mbar Fluorcyan vorsichtig über ein PFEP-Röhrchen eingeblubbert. Neben den Ausgangsprodukten konnte in einer nachgeschalteten PFEP-Falle lediglich CF₃NH₂ IR-spektroskopisch [17] nachgewiesen werden, nicht jedoch F₂C=NH. Diese Verbindung trat auch bei unseren Versuchen der Zersetzung von CF₃NH₂ bei Raumtemperatur nicht auf, obwohl sie als besonders stabil beschrieben wurde [6].

DANKSAGUNG

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, der Fonds der Chemischen Industrie und die Alcoa Foundation unterstützten diese Arbeit mit Sachmitteln, die BASF AG, Ludwigshafen, und die Schering AG, Berlin, durch die Überlassung von Chemikalien, wofür wir herzlich danken.

LITERATUR

- 1 E.E. Aynsley, R.E. Dodd und R. Little, Proc. Chem. Soc., (1959) 265.
- 2 W.J. Orville Thomas, J. Chem. Phys., 20 (1952) 920.
- 3 N.W. Luft, J. Chem. Phys., 21 (1953) 1900.
- 4 F.S. Fawcett und R.D. Lipscomb, J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960) 1509.
- 5 H. Schachner, Dissertation, Universität Heidelberg 1980.

- 6 S.P. Makarov, A.Y. Yakubovich und A.A. Grinsburg,
Doklady Akad. Nauk. SSSR, 141 (1961) 357.
- 7 J.K. Williams, U.S. Pat. 2.995.597 (1961).
- 8 M.W. Farlow, U.S. Pat. 2.980.739 (1961).
- 9 F.S. Fawcett und R.D. Lipscomb, J. Amer. Chem. Soc.,
86 (1964) 2576.
- 10 P. Politzer und S.D. Kasten, J. Phys. Chem. 80 (1976)
3.
- 11 F.S. Fawcett, C.W. Tullock und D.D. Coffman, J. Amer.
Chem. Soc., 84 (1962) 4275.
- 12 E. Klauke, Deutsch. Pat. 1.294.369 (1969).
- 13 W. Lutz, Dissertation, Universität Heidelberg 1978.
- 14 J.D. Cameron und B.W. Tattershall, Angew. Chem., 87
(1975) 208.
- 15 W.C. Smith, C.W. Tullock, R.D. Smith und V.A. Engel-
hardt, J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960) 551.
- 16 M. Lustig und J.K. Ruff, Inorg. Nucl. Chem. Lett.,
3 (1967) 531.
- 17 G. Klöter, W. Lutz, K. Seppelt und W. Sundermeyer,
Angew. Chem. 89 (1977) 754.
- 18 W. Lutz und W. Sundermeyer, Chem. Ber. 112 (1979)
2158.
- 19 J.A. Young, T.C. Simmons und F.W. Hoffmann, J. Amer.
Chem. Soc., 78 (1956) 5637.