

Neue Syntheseverfahren für Nitrosoperfluoralkane $C_nF_{2n+1}NO$ ($n = 1, 2, 3, 6$) \star

K. Ludovici ^a, D. Naumann ^{a,*}, G. Siegemund ^b, W. Tyrra ^a, H.-G. Varbelow ^a, H. Wrubel ^c

^a Institut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln, Greinstraße, D-50939 Köln, Deutschland

^b Hoechst AG, Zentralforschung, Postfach 800320, D-65926 Frankfurt, Deutschland

^c Institut für Organische Chemie, Universität zu Köln, Greinstraße, D-50939 Köln, Deutschland

Received 11 October 1994; accepted 18 December 1994

Abstract

Perfluoronitrosomethane, CF_3NO , may be isolated in ca. 50% yield of a reaction mixture of $i-C_3H_7ONO_2$ with $ZnBr(CF_3) \cdot 2CH_3CN$ in the presence of aluminium trichloride. Approximately quantitative yields of $C_nF_{2n+1}NO$ ($n = 1, 2, 3, 6$) may be obtained by reacting $NOCl$ with $Cd(C_nF_{2n+1})_2 \cdot glyme$. The preparations are described.

Zusammenfassung

Aus der Umsetzung von $i-C_3H_7ONO_2$ mit $ZnBr(CF_3) \cdot 2CH_3CN$ in Gegenwart von $AlCl_3$ wird CF_3NO in etwa 50%-iger Ausbeute isoliert. Nahezu quantitative Ausbeuten an $C_nF_{2n+1}NO$ ($n = 1, 2, 3, 6$) werden bei den Reaktionen von $NOCl$ mit $Cd(C_nF_{2n+1})_2 \cdot Glyme$ erhalten. Die präparativen Vorschriften werden beschrieben.

Keywords: Perfluoronitrosoalkanes; Syntheses; F-Alkylcadmium complexes

1. Einleitung

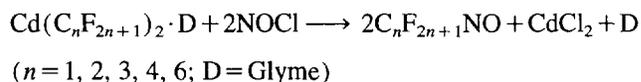
CF_3NO findet Anwendung u.a. in technischen Verfahren [1]. Dementsprechend existieren mehrere Synthesemethoden, die aber alle den Nachteil haben, entweder von schwer zugänglichen Edukten auszugehen oder apparativ aufwendig zu sein oder nur geringe Ausbeuten zu liefern. CF_3NO entsteht z.B. bei der Pyrolyse von $CF_3C(O)ONO$ [2], bei der Reaktion von CF_3Br mit NO unter Plasma-Bedingungen [3], bei der Bestrahlung einer Mischung von CF_3I und NO mit Laserlicht [4], bei der Photolyse einer Mischung aus $(CF_3)_2CO$, I_2 und NO [5], bei der thermischen Zersetzung von $CF_3N(F)OSO_2F$ oder $CF_3N(OSO_2F)_2$ in Gegenwart von CsF [6], bei der thermischen Reaktion von $SF_5\overline{NCF_2O}$ in Gegenwart von KF oder CsF [7], bei der Reaktion von $CF_3NOH \cdot OEt_2$ mit $Na_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ [8].

Im Rahmen unserer Untersuchungen über nukleophile Perfluoralkylierungsreaktionen fanden wir neue einfache Synthesewege für Nitrosoperfluoralkane.

2. Ergebnisse

Ähnlich wie Aroylchloride in Aryl(perfluoralkyl)ketone [9] lassen sich auch die Säurechloride der Salpetersäure und der salpetrigen Säure durch Metathesereaktionen mit Bis(perfluoralkyl)cadmium- oder -zink-Verbindungen in die entsprechenden Nitrosoperfluoralkane überführen.

Selektiv und in nahezu quantitativen Ausbeuten können Verbindungen der allgemeinen Formel $C_nF_{2n+1}NO$ ($n = 1, 2, 3, 6$) durch die Umsetzungen der entsprechenden Cadmium-Komplexe, $Cd(C_nF_{2n+1})_2 \cdot Glyme$ mit Nitrosylchlorid erhalten werden.



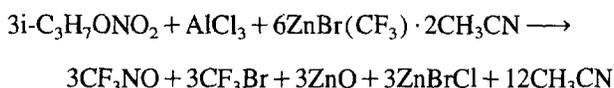
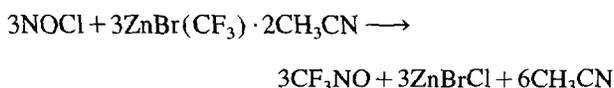
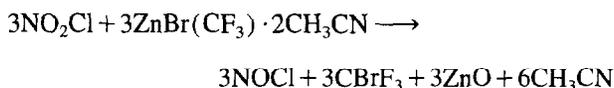
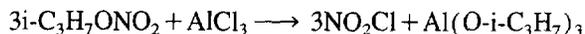
Einen alternativen Reaktionsweg zur Synthese von CF_3NO unter Vermeidung des Einsatzes von reinem $NOCl$ bietet ein Verfahren, in dem $NOCl$ intermediär erzeugt wird. Als Trifluormethylgruppenüberträger kann hierbei das leicht zugängliche $ZnBr(CF_3) \cdot 2CH_3CN$ eingesetzt werden.

In einem Primärschritt wird dabei durch die Reaktion von Isopropylnitrat mit Aluminiumtrichlorid NO_2Cl gebildet. Die Zugabe von $ZnBr(CF_3) \cdot 2CH_3CN$ zur Reaktionsmischung

\star Herrn Professor Wolfgang Hilger zum 65. Geburtstag gewidmet.

* Autor für Korrespondenz.

bewirkt eine spontane Reduktion des NO_2Cl zu NOCl bei gleichzeitiger Oxidation der Bromidionen zu Brom, welches mit weiterem $\text{ZnBr}(\text{CF}_3) \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ zu CBrF_3 reagiert. Das gebildete NOCl reagiert mit dem Trifluormethylierungsreagenz in einer einfachen Austauschreaktion zu CF_3NO .



Anhand der Bruttoreaktionsgleichung ist zu erkennen, daß die Gesamtausbeute bezogen auf $\text{ZnBr}(\text{CF}_3) \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ maximal 50% betragen kann. Die isolierten Ausbeuten an CF_3NO liegen im Durchschnitt bei 47%.

Die direkte Umsetzung mit NO_2Cl liefert als Hauptprodukte ebenfalls CF_3NO und CBrF_3 ; die Bildung von CF_3NO_2 kann nur in sehr geringen Mengen ($\approx 1\%$) beobachtet werden.

3. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in trockener N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Es wurden kommerziell erwerbliche Chemikalien eingesetzt. Die Synthesen von $\text{Cd}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_2 \cdot \text{Glyme}$ und $\text{ZnBr}(\text{CF}_3) \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ erfolgten gemäß Lit. [10] bzw. [11]. Die NMR-Spektren wurden mit den Bruker Spektrometern AC-200 bzw. AM-300 aufgenommen; IR-Spektren mit dem Gitterspektrographen PE 580 der Firma Perkin-Elmer.

3.1. Reaktionen von NOCl mit $\text{Cd}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_2 \cdot \text{Glyme}$ ($n = 1, 2, 3, 6$)

Zu 5 mmol $\text{Cd}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_2 \cdot \text{Glyme}$ werden in einem Young-Hahngefäß bei -196°C im stationären Vakuum ca. 9 mmol NOCl kondensiert. Das Gemisch wird langsam erwärmt. Das entstehende blaue Gas wird in einer kalten Vorlage ausgefroren, zur Trennung von evtl. noch vorhandenem NOCl mehrfach umkondensiert, durch eine mit 0,01 N NaOH gefüllte Blasensäule geleitet und nochmals umkondensiert. Das Gas wird anschließend in ein Bombenrohr kon-

densiert, dieses abgeschmolzen und die Ausbeute bestimmt. Ausbeuten (bezogen auf NOCl): CF_3NO , 98%; $\text{C}_2\text{F}_3\text{NO}$, 97%; $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{NO}$, 90%; $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{NO}$, 79%.

Die Reaktionsansätze lassen sich beliebig vergrößern.

3.2. Reaktion von $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{ONO}_2$ und AlCl_3 mit $\text{ZnBr}(\text{CF}_3) \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

Eine Suspension von 19 g (140 mmol) AlCl_3 in 50 ml (490 mmol) $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{ONO}_2$ wird unter Rühren bei -15°C mit 16 g (54 mmol) $\text{ZnBr}(\text{CF}_3) \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ versetzt. Das entstehende Gasgemisch wird im Stickstoffstrom zuerst durch eine auf -78°C gekühlte Vorlage geleitet und CF_3NO anschließend in einer auf -196°C gekühlten Vorlage kondensiert. Die Reinigung erfolgt durch mehrfaches Umkondensieren. CF_3NO wird als tiefblaue, bei -89°C siedende Flüssigkeit erhalten; Ausbeute 47% bezogen auf $\text{ZnBr}(\text{CF}_3) \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$. ^{19}F -NMR [12] und Gas-IR-Spektren [13] entsprechen den Literaturdaten.

Danksagung

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung, der Fa. Hoechst AG, Frankfurt, für die Bereitstellung der Chemikalien.

Literatur

- [1] S. Smith, in R.E. Banks (ed.), *Preparation, Properties, and Industrial Applications of Organofluorine Compounds*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, UK, 1982.
- [2] Sagami Chemical Research Center, *Chem. Abs.*, 97 (1982) P144 340m; T. Umemoto und H. Tsutsumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56 (1983) 631.
- [3] M. Schmeißer, W. Heuser und E. Danzmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 418 (1975) 109.
- [4] G.I. Abdushelishvili, O. Avatkov, A.B. Bakhtadze, V.M. Vetscho, G.I. Tkeshelashvili, V.I. Tomilina, V.N. Fedoseev und Yu.R. Kolomiiskii, *Kvantovaya Elektron.*, 8 (1981) 534; [*Chem. Abs.*, 97 (1982) 205 685b].
- [5] J.C. Amphlett und L.J. Macauley, *Can. J. Chem.*, 54 (1976) 1234.
- [6] C.J. Schack und K.O. Christe, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 22.
- [7] A. Sekiya und D.D. DesMarteau, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 1330.
- [8] R.E. Banks und N. Dickinson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1982) 685.
- [9] D. Naumann, M. Finke, H. Lange, W. Dukat und W. Tyrra, *J. Fluorine Chem.*, 56 (1992) 215.
- [10] H. Lange und D. Naumann, *J. Fluorine Chem.*, 26 (1984) 1.
- [11] D. Naumann, W. Tyrra, B. Kock, W. Rudolph und B. Wilkes, *J. Fluorine Chem.*, 67 (1994) 91.
- [12] S.K. Gary und J.C. Tre, *Chem. Phys. Lett.*, 92 (1982) 150.
- [13] R. Demuth, H. Bürger, G. Pawelke und H. Willner, *Spectrochim. Acta*, 34A (1978) 113.