

Oskar Glemser, Udo Biermann und Manfred Fild

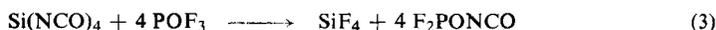
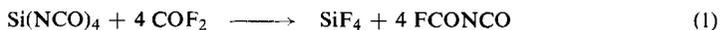
## Darstellung und Eigenschaften von Fluorcarbonylisocyanat FCONCO und Difluorphosphorylisocyanat F<sub>2</sub>PONCO

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 5. Oktober 1966)

Durch Reaktion von Si(NCO)<sub>4</sub> oder (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiNCO mit den Nichtmetalloxyfluoriden COF<sub>2</sub> und POF<sub>3</sub> wird die Substitution von Fluor gegen die NCO-Gruppe ermöglicht, beispielsweise gemäß Si(NCO)<sub>4</sub> + 4 COF<sub>2</sub> → SiF<sub>4</sub> + 4 FCONCO, wobei erstmalig FCONCO und das bereits bekannte F<sub>2</sub>PONCO dargestellt werden. Dampfdruckgleichungen, Verdampfungswärmen und Troutonsche Konstanten sowie Massen-, IR- und <sup>19</sup>F-kernmagnetische Resonanzspektren werden mitgeteilt.

Difluorphosphorylisocyanat F<sub>2</sub>PONCO<sup>1)</sup> bzw. Fluorsulfurylisocyanat FSO<sub>2</sub>NCO<sub>2</sub>,<sup>3)</sup> werden aus den entsprechenden Chlorverbindungen durch Austausch des Chlors gegen Fluor dargestellt. Wir fanden nun eine neue Methode zur Einführung der NCO-Gruppe durch Umsetzung der Nichtmetalloxyfluoride mit Si(NCO)<sub>4</sub> oder (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiNCO. Es gelang auf diese Weise, das erwähnte F<sub>2</sub>PONCO sowie erstmalig FCONCO zu gewinnen, gemäß der Bruttogleichung



Der relativ leichte Austausch des Fluors gegen die NCO-Gruppe mit Hilfe von Si(NCO)<sub>4</sub> bzw. (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiNCO ist offensichtlich durch die hohe Si–F-Bindungsenergie des entstehenden SiF<sub>4</sub> bzw. (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiF mitbestimmt.

### 1. Fluorcarbonylisocyanat, FCONCO

Gemäß Gl. (1) wurden Si(NCO)<sub>4</sub> und COF<sub>2</sub> (1 : 4) in einem Nickelautoklaven auf 280° erhitzt. Neben nichtumgesetztem COF<sub>2</sub> und SiF<sub>4</sub> erhielten wir FCONCO mit einer Ausbeute von 70%. Die Substanz ist empfindlich gegenüber Feuchtigkeit. Im trockenen Zustand kann sie bei Raumtemperatur in Glasgefäßen aufbewahrt werden.

<sup>1)</sup> S. J. Kuhn und G. A. Olah, *Canad. J. Chem.* **40**, 1951 (1962).

<sup>2)</sup> *Farbenfabriken Bayer AG* (Erf. D. Voigt) Dtsch. Bundes-Pat. 1 043 213 (13. XI. 1958), C. A. **55**, 7298a (1961).

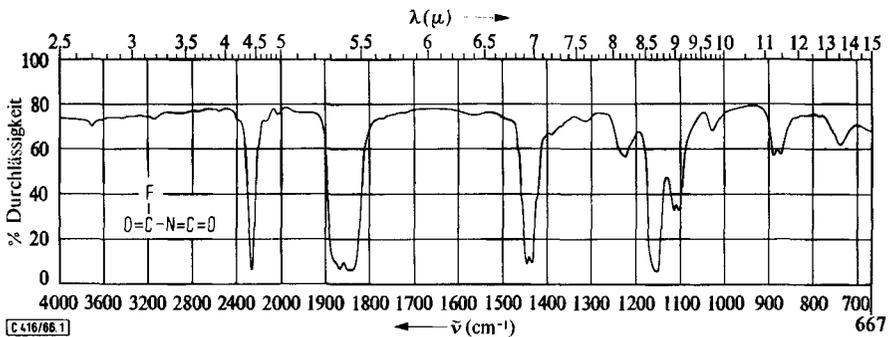
<sup>3)</sup> *Farbwerke Hoechst AG* (Erf. H. Hahn) Dtsch. Bundes-Pat. 1 083 791 (23. VI. 1960), C. A. **55**, 17509e (1961).

Die Dampfdrucke, im Bereich von  $-45$  bis  $+8.5^\circ$  ermittelt, folgen der Gleichung  $\log p = (-1744/T) + 8.47$ . Die Verdampfungswärme beträgt  $8.00$  kcal/Mol, die Troutonsche Konstante  $26.68$  cal/Mol·grad. Aus der Dampfdruckkurve ergibt sich der extrapolierte Siedepunkt zu  $25.6^\circ$  (760 Torr), während experimentell  $27 \pm 1^\circ$  gefunden wurde. Schmp.  $-99 \pm 1^\circ$ .

Das Massenspektrum ist in Übereinstimmung mit der Formel FCONCO: 89 FCONCO<sup>+</sup> (100), 73 FCNCO<sup>+</sup> (4), 70 CONCO<sup>+</sup> (60), 61 FCON<sup>+</sup> (1.6), 54 CNCO<sup>+</sup> (6.5), 47 FCO<sup>+</sup> (85), 45 FCN<sup>+</sup> (7.8), 44 CO<sub>2</sub><sup>+</sup> (61), 42 NCO<sup>+</sup> (40), 38 CNC<sup>+</sup> (2.2), 31 FC<sup>+</sup> (8), 30 NO<sup>+</sup> (7.3), 28 CO<sup>+</sup> (20), 26 CN<sup>+</sup> (7.5), 19 F<sup>+</sup> (1.5), 16 O<sup>+</sup> (4), 14 N<sup>+</sup> (2), 12 C<sup>+</sup> (1). Ein Peak bei der Massenzahl 33, den man NF<sup>+</sup> zuordnen müßte, ist nicht aufgeführt.

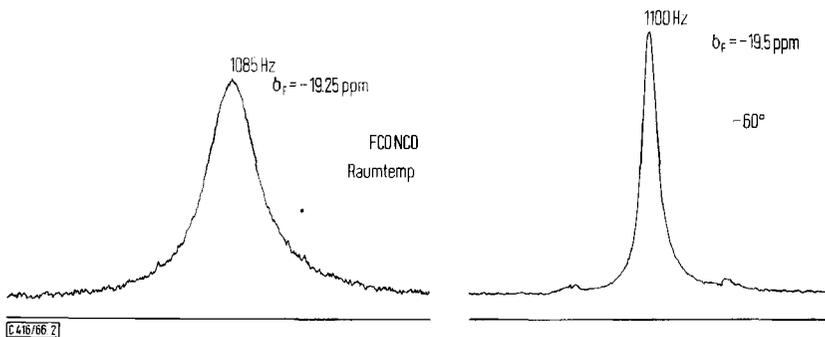
Im NaCl-Bereich des IR-Spektrums treten fünf Valenzschwingungen auf:

$\nu_{(\text{as})\text{NCO}} = 2260$ ,  $\nu_{\text{C=O}} = 1862/\text{cm}$  und weitere bei 1440, 1152 und 1110/cm (vgl. Abbild. 1). Diese drei letztgenannten Banden sind wegen der starken Kopplung nicht eindeutig den charakteristischen Schwingungen  $\nu_{(\text{s})\text{NCO}}$ ,  $\nu_{\text{C-F}}$  und  $\nu_{\text{C-N}}$  zuzuordnen, die Bande bei 1440/cm hat jedoch vorwiegend  $\nu_{\text{N=C=O}}$ -Charakter.



Abbild. 1. IR-Spektrum von gasförmigem FCONCO

Erwartungsgemäß zeigt das  $^{19}\text{F}$ -kernmagnetische Resonanzspektrum eine bei Raumtemperatur allerdings sehr breite Bande (Abbild. 2). Bei tieferen Temperaturen



Abbild. 2.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von FCONCO bei Raumtemperatur und  $-60^\circ$  ( $\text{CCl}_3\text{F}$  äußerer Standard)

wird die Bande merklich schmaler und eine minimale Verschiebung tritt auf. Dieser Befund ist möglicherweise auf einen Austauschereffekt des Fluors gegenüber den beiden Kohlenstoffatomen von FCONCO zurückzuführen, etwa gemäß 1 und 2.



Die Verbreiterung der Linie durch das Kernquadrupolmoment des Stickstoffs ist jedoch nicht auszuschließen.

Die chemische Verschiebung bei  $-60^\circ$  beträgt  $\delta_F = -19.5$ , bei  $0^\circ$   $-19.25$  ppm gegen  $\text{CCl}_3\text{F}$  als äußeren Standard.

## 2. Difluorophosphorylisocyanat, $\text{F}_2\text{PONCO}$

Werden gemäß Gl. (3)  $\text{Si}(\text{NCO})_4$  und  $\text{POF}_3$  im Nickelautoklaven auf  $195^\circ$  gebracht, erhält man in 50-proz. Ausbeute  $\text{F}_2\text{PONCO}$ . Daneben entstehen noch gelbe polymere Produkte, die nicht weiter untersucht wurden. Erhöht man die Reaktionstemperatur, dann geht die Ausbeute an  $\text{F}_2\text{PONCO}$  stark zurück und der Anteil der festen Produkte nimmt zu.

Der direkt bestimmte wie der aus der Dampfdruckkurve extrapolierte Siedepunkt liegt bei  $68^\circ$  (Lit. <sup>1)</sup>:  $68-68.5^\circ$ ). Die Dampfdruckwerte folgen der Gleichung  $\log p = (-1880/T) + 7.15$ , die Verdampfungswärme beträgt  $8.6$  kcal/Mol, die Troutonsche Konstante  $25.2$  cal/Mol  $\cdot$  grad.

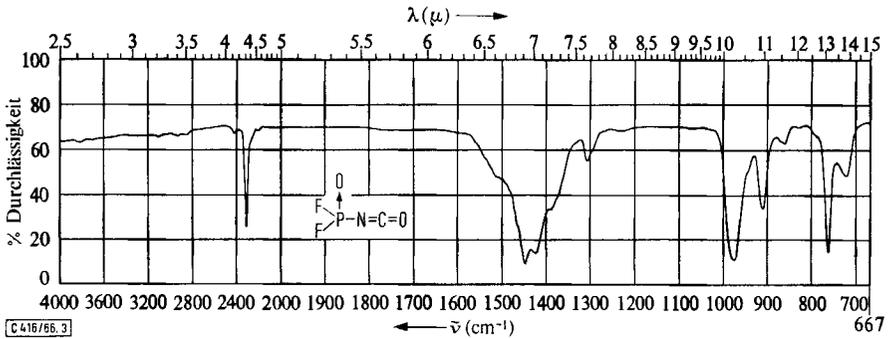
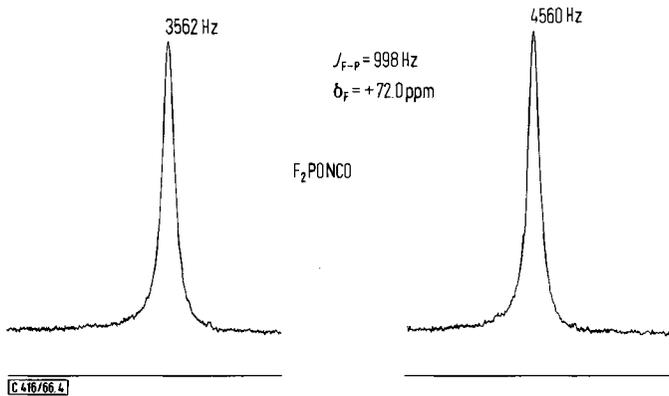
Um  $\text{F}_2\text{PONCO}$  weiter kennen zu lernen, haben wir das Massen-, IR- und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum vermessen.

Das Massenspektrum ist in Übereinstimmung mit der Formel  $\text{F}_2\text{PONCO}$ : 127  $\text{F}_2\text{PONCO}^+$  (100), 111  $\text{F}_2\text{PNCO}^+$  (0.7), 108  $\text{FPONCO}^+$  (60), 92  $\text{FPNCO}^+$  (1.0), 85  $\text{F}_2\text{PO}^+$  (95), 83  $\text{F}_2\text{PN}^+$  (6), 80  $\text{FPON}^+$  (7.5), 69  $\text{PF}_2^+$  (43), 66  $\text{FPO}^+$  (9), 64  $\text{FPN}^+$  (3), 50  $\text{FP}^+$  (12), 47  $\text{PO}^+$  (12.2), 45  $\text{PN}^+$  (2), 44  $\text{CO}_2^+$  (4), 42  $\text{NCO}^+$  (35), 31  $\text{P}^+$  (1.8), 30  $\text{NO}^+$  (1.0), 28  $\text{CO}^+$  (20), 26  $\text{CN}^+$  (2.2), 19  $\text{F}^+$  (1.2), 16  $\text{O}^+$  (3), 14  $\text{N}^+$  (1.8), 12  $\text{C}^+$  (0.8).

Im NaCl-Bereich des IR-Spektrums finden wir folgende sechs Valenzschwingungen:  $\nu_{(\text{as})\text{NCO}} = 2320$ ,  $\nu_{(\text{s})\text{NCO}} = 1447$  und  $\nu_{\text{P=O}} = 1390/\text{cm}$  (durch Kopplung nach höheren Wellenzahlen verschoben),  $\nu_{(\text{as})\text{P-F}} = 975$ ,  $\nu_{(\text{s})\text{P-F}} = 910$  und  $\nu_{\text{P-N}} = 763/\text{cm}$  (vgl. Abbild. 3). Die Zuordnung zu den symmetrischen Schwingungen in der Symmetrieebene des Moleküls der Schwingungsrasse  $A'$   $\nu_{(\text{s})\text{NCO}}$ ,  $\nu_{(\text{s})\text{P-F}}$  und  $\nu_{\text{P-N}}$  kann nur näherungsweise vorgenommen werden, da anzunehmen ist, daß die Schwingungen stark miteinander gekoppelt sind.

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Triplett der Intensitäten 1 : 2 : 1. Die Kopplungskonstante  $J_{\text{P-F}}$  beträgt  $1007 \pm 10$  Hz, die chemische Verschiebung (85-proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als äußerer Standard)  $\delta_{\text{P}} = +30$  ppm.

Das  $^{19}\text{F}$ -kernmagnetische Resonanzspektrum (vgl. Abbild. 4) zeigt ein Dublett gleicher Intensität, wie es für  $\text{F}_2\text{PONCO}$  aus der Kopplung der F-Atome mit dem Phosphor zu erwarten ist. Die Kopplungskonstante  $J_{\text{F-P}}$  beträgt 998 Hz. Die chemische Verschiebung gegenüber  $\text{CCl}_3\text{F}$  als äußeren Standard ist  $\delta_{\text{F}} = +72.0$  ppm.

Abbild. 3. IR-Spektrum von gasförmigem F<sub>2</sub>PONCOAbbild. 4. <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von F<sub>2</sub>PONCO

Weitere Untersuchungen zur Substitution von F-Atomen gegen NCO-Gruppen bzw. andere Pseudohalogene mit der neuen Methode sind im Gange.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem Herrn *Bundesminister für wissenschaftliche Forschung* und der *Stiftung Volkswagenwerk* danken wir für finanzielle und apparative Hilfe.

### Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren der gasförmigen Substanzen wurden in einer Kupferküvette mit KBr- und CsBr-Fenstern im NaCl-, KBr- und CsBr-Bereich, die Massenspektren mit einem Atlas-Gerät vermessen. Zur Aufnahme der <sup>19</sup>F-kernmagnetischen Resonanzspektren diente ein Varian-Gerät 56/60.

#### 1. Darstellung von Fluorcarbonylisocyanat, FCONCO

a) Aus Si(NCO)<sub>4</sub> und COF<sub>2</sub>: Si(NCO)<sub>4</sub> wird aus SiCl<sub>4</sub> mit AgNCO<sup>4)</sup>, COF<sub>2</sub> durch Reaktion von CO mit NF<sub>3</sub><sup>5)</sup> gewonnen. In einem Nickelautoklaven<sup>6)</sup> werden 20 g Si(NCO)<sub>4</sub> eingefüllt und dazu 28 g COF<sub>2</sub> einkondensiert. Hierauf erhitzt man den Autoklaven 3 Tage

<sup>4)</sup> G. S. Forbes und H. H. Anderson, J. Amer. chem. Soc. **62**, 761 (1940).

<sup>5)</sup> O. Glemser und U. Biermann, Chem. Ber. **100**, 1184 (1967).

<sup>6)</sup> Beschreibung bei O. Glemser, H. W. Roesky, K.-H. Hellberg und H.-U. Werther, Chem. Ber. **99**, 2652 (1966).

auf 280°, kühlt anschließend auf Raumtemperatur ab und destilliert die Reaktionsprodukte in mit flüssiger Luft gekühlte Quarzfallen. Unter Normaldruck werden  $\text{SiF}_4$  und 14 g nicht umgesetztes  $\text{COF}_2$  entfernt. Nach fraktionierter Destillation des Rückstandes erhält man 13.3 g reines *FCONCO* (Ausb., bez. auf umgesetztes  $\text{COF}_2$ , 70%), Sdp. 26–28°.

$\text{C}_2\text{FNO}_2$  (89.0) Ber. C 26.97 F 21.38 N 15.72

Gef. C 27.1 F 21.3 N 15.5 Mol.-Gew. 87, 89 (nach Regnault)

Die Dampfdruckkurve wurde im Bereich von –45 bis +8.5° aufgenommen, einige Meßdaten seien angegeben: –32° 26.4 Torr, –16.4° 74 Torr, –9.8° 107 Torr, –3.1° 162.5 Torr, +8.5° 285 Torr.

b) Aus  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$  und  $\text{COF}_2$ :  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$  erhält man aus  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  mit  $\text{AgNCO}^4$ ,  $\text{COF}_2$  wie unter a) beschrieben. Im Nickelautoklaven werden 22.5 g  $\text{COF}_2$  mit 40 g  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$  12 Stdn. auf 200° und anschließend 24 Stdn. auf 280° erhitzt. Aus dem Reaktionsprodukt können 10 g nichtumgesetztes  $\text{COF}_2$  abdestilliert werden. In der zurückbleibenden Flüssigkeit sind  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$  und *FCONCO* IR-spektroskopisch nebeneinander nachzuweisen. Eine Trennung beider war nicht möglich.

2. Darstellung von Difluorphosphorylisocyanat,  $\text{F}_2\text{PONCO}$ : In einem Nickelautoklaven werden 21 g  $\text{Si}(\text{NCO})_4$  und 45 g  $\text{POF}_3$  2 Stdn. auf 100° und dann 24 Stdn. auf 195° erhitzt. Hierauf läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und kondensiert anschließend die Reaktionsprodukte i. Hochvak. in mit flüssiger Luft gekühlte Quarzfallen. Das gebildete  $\text{SiF}_4$  und 3 g nichtumgesetztes  $\text{POF}_3$  werden unter Normaldruck abdestilliert; die zurückbleibende Flüssigkeit wird durch fraktionierte Destillation i. Hochvak. gereinigt. Ausb. 25 g reines  $\text{F}_2\text{PONCO}$  (50%), Sdp. 68°.

$\text{CF}_2\text{NO}_2\text{P}$  (127.0) Ber. C 9.45 F 29.82 N 11.02 P 24.41

Gef. C 9.00 F 29.0 N 10.5 P 24.0

Mol.-Gew. 126, 128 (nach Regnault)

Im Nickelautoklaven sind noch gelbe, polymere Produkte, die bei Steigerung der Reaktions-temperatur über 250° ausschließlich auftreten. Sie wurden nicht weiter untersucht.

[416/66]