

Udo Biermann, Oskar Glemser und Joachim Knaak

Über Reaktionen von Stickstofftrifluorid und Tetrafluorhydrazin mit verschiedenen CN-Verbindungen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 31. Mai 1967)

Aus NaCN und NF_3 entsteht im Nickelrohr bei $300\text{--}320^\circ$ quantitativ $(\text{CN})_2$. Sind bei 400° die Verweilzeiten von NF_3 kurz, dann lassen sich $(\text{CN})_2$, $(\text{FCN})_3$, $\text{F}_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{CF}_3$, CF_4 und höhere $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ -Verbindungen isolieren. Mit länger werdender Verweilzeit steigt der Anteil an $(\text{FCN})_3$ und C-F-Verbindungen, während die anderen Fluoride verschwinden. Mit einem geringen Überschuß von NF_3 gibt ClCN bei $450\text{--}500^\circ$ wechselnde Mengen an $\text{F}_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{CF}_3$ neben $(\text{FCN})_3$, $\text{F}_3\text{C}-\text{N}=\text{CF}_2$ und Cl_2 . Aus äquimolaren Mengen von NF_3 und $\text{F}_3\text{C}-\text{CN}$ erhält man bei 515° $\text{F}_3\text{C}-\text{NF}_2$ neben CF_4 , C_2F_6 und $(\text{FCN})_3$. — $\text{F}_3\text{C}-\text{CN}$ und N_2F_4 (1:1) setzen sich im Autoklaven bei 220° zu $(\text{F}_3\text{C}-\text{CN})_3$ um; bei der UV-Bestrahlung tritt dagegen $\text{F}_3\text{C}-\text{CF}_2-\text{NF}_2$ auf. ClCN und N_2F_4 reagieren bei UV-Bestrahlung zu CF_3Cl , CF_2Cl_2 und CF_4 .

Ruff und Giese¹⁾ berichteten erstmals über definierte Verbindungen bei der Fluorierung von Cyaniden. Bei der Einwirkung von elementarem Fluor auf Silbercyanid bei 0° erhielten sie Perfluormethylamin, $\text{F}_3\text{C}-\text{NF}_2$, und vermutlich Hexafluorazomethan, $\text{F}_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{CF}_3$, das später Ruff und Willenberg²⁾ aus Jodcyan und JF_5 synthetisierten. In einer großen Zahl weiterer Arbeiten wurden HCN, ClCN, BrCN und JCN, komplexe Cyanide wie z. B. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ sowie Alkyl- und perfluorierte Alkylcyanide mit verschiedenen Fluorierungsmitteln wie elementarem Fluor, NaF, CoF_3 , HgF_2 , AgF_2 , JF_5 und anderen umgesetzt³⁾. Je nach Versuchsbedingungen und Fluorierungsmitteln treten dabei die bereits erwähnten Fluoride $\text{F}_3\text{C}-\text{NF}_2$ und $\text{F}_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{CF}_3$ auf, doch werden auch $(\text{FCN})_3$, Perfluormethylimid $\text{F}_2\text{C}=\text{NF}$ und höhere Perfluoralkylamine beschrieben.

Emelús und Hurst^{4,5)} konnten neuerdings zeigen, daß bei der Fluorierung von Cyaniden das verwendete Metallfluorid spezifisch wirken muß; z. B. entstanden aus Dicyan mit CoF_3 bei $150\text{--}160^\circ$ CF_4 , C_2F_6 , $\text{F}_2\text{N}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{NF}_2$ und $\text{F}_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_2\text{F}_5$, während mit HgF_2 sowohl aus Dicyan als auch aus Chlorcyan bei 240° $\text{F}_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{CF}_3$ und Quecksilber-bis[bis(trifluormethyl)-amid], $\text{Hg}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]_2$, als Hauptprodukte und mit CuF_2 bei 290 bis 300° zu 85% Cyanurfluorid $(\text{FCN})_3$ neben nur 3.5% $\text{F}_3\text{C}-\text{N}=\text{CF}_2$ gebildet wurden. Mit AgF_2 erhielten die Autoren⁵⁾ aus $(\text{CN})_2$ bei $105\text{--}115^\circ$ $\text{F}_2\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{CF}_2$, hingegen erhielten Glemser et al.⁶⁾ aus ClCN mit AgF_2 in einem wassergekühlten Reaktor als Hauptprodukt $\text{F}_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{CF}_3$.

1) O. Ruff und M. Giese, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 598, 604, 684 (1936).

2) O. Ruff und W. Willenberg, Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 724 (1940).

3) Literatur bis 1960 bei R. E. Banks und R. N. Haszeldine, Advances inorg. Chem. and Radiochem., B. 3, S. 356, Academic Press, New York und London 1961.

4) H. J. Emelús und G. L. Hurst, J. chem. Soc. [London] 1962, 3276.

5) H. J. Emelús und G. L. Hurst, J. chem. Soc. [London] 1964, 396.

6) O. Glemser, H. Schröder und H. Haeseler, Z. anorg. allg. Chem. 282, 80 (1955).

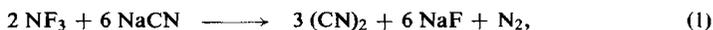
Durch milde Fluorierung von ClCN mit elementarem Fluor beziehungsweise AgF₂ gewannen kürzlich *Hynes, Bishop* und *Bigelow*⁷⁾ die neuen Verbindungen F₂ClC-NF₂, F₃C-NCIF und F₂ClC-N=N-CF₃ neben CF₄, CClF₃, CCl₂F₂ und F₃C-N=N-CF₃.

Dresdner et al.⁸⁾ beobachteten bei der UV-Bestrahlung eines Gemisches von Dicyan und N₂F₄ das F₂N-CF₂-CN und F₂N-CF₂-CF₂-NF₂.

In diesem Zusammenhang erschien es interessant, das chemische Verhalten von NF₃, über das wir schon berichteten⁹⁾, gegenüber verschiedenen Cyaniden zu untersuchen und mit entsprechenden Reaktionen von N₂F₄ zu vergleichen.

1. NaCN und NF₃

Bei 300–320° verläuft die Umsetzung zwischen NaCN und NF₃ praktisch vollständig gemäß



wobei gasförmiges Dicyan entsteht und festes NaF im Rohr zurückbleibt. Die Ausbeute an Dicyan, bezogen auf umgesetztes NF₃, schwankt zwischen 94 und 98% (Tab. 1). Bei einer Verweilzeit von 22 Min. im Reaktionsraum wird das eingesetzte NF₃ quantitativ umgesetzt.

Bei 400° bildet sich als Hauptprodukt ein hochpolymerer Feststoff, der Kohlenstoff, Stickstoff und Fluor enthält; er wurde nicht näher untersucht.

Die flüchtigen Reaktionsprodukte machen bei den Versuchen 9–11 (Tab. 1) nur ca. 15%, bei den Versuchen 12–14 etwa 10% und bei den Versuchen 15–17 nur noch 5% aus. Mit länger werdender Verweilzeit des NF₃ im Reaktionsraum nimmt der Anteil der gasförmigen Produkte stark ab. Die flüchtigen Bestandteile bestehen hauptsächlich aus Cyanurfluorid neben (CN)₂, F₃C-N=N-CF₃, CF₄ und C_nF_{2n+2}. So setzt sich z. B. bei den Versuchen 9–11 das Reaktionsgemisch aus 50% (FCN)₃, 25% (CN)₂, 15% F₃C-N=N-CF₃ und 10% CF₄ + höhere C-F-Verbindungen zusammen. Bei den Versuchen 12–14 ist der Gehalt an (FCN)₃ auf 70% gestiegen, während bei den Versuchen 15–17 Dicyan und Hexafluorazomethan nicht mehr auftreten.

2. ClCN und NF₃

Wird ClCN mit einem schwachen Überschuß an NF₃ im Temperaturbereich zwischen 450 und 500° im Nickelrohr umgesetzt, dann bilden sich wechselnde Mengen eines Reaktionsgemisches, das (FCN)₃, F₃C-N=N-CF₃, F₃C-N=CF₂, Chlor neben Spuren CF₃Cl, CF₄ und SiF₄ enthält. Die optimale Reaktionstemperatur liegt bei 500°. Dabei entstehen 40% (FCN)₃ und jeweils 30% F₃C-N=N-CF₃ und F₃C-N=CF₂. Wird die Temperatur über 520° gesteigert, dann verläuft die Reaktion explosionsartig¹⁰⁾. Setzt man die Ausgangssubstanzen wie 1:1 ein, so steigt der Anteil an (FCN)₃ und größere Mengen unumgesetztes ClCN finden sich unter den Reaktionsprodukten.

⁷⁾ *J. B. Hynes, B. C. Bishop* und *L. A. Bigelow*, *Inorg. Chem.* **6**, 417 (1967).

⁸⁾ *R. D. Dresdner, J. Merrit* und *J. P. Royal*, *Inorg. Chem.* **4**, 1228 (1965).

⁹⁾ III. Mitt.: *O. Glemser, J. Wegener* und *R. Mews*, *Chem. Ber.* **100**, 2474 (1967).

¹⁰⁾ *C. J. Hoffman* und *R. G. Neville*, *Chem. Reviews* **62**, 1 (1962).

Die gleichzeitige Bildung von Perfluorazapropen bei den von uns gewählten Reaktionsbedingungen steht im Einklang mit den Untersuchungen von *Chambers* et al.¹¹⁾, die bei hohen Temperaturen aus Hexafluorazomethan $F_3C-N=CF_2$ erhielten.

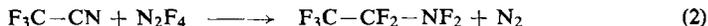
3. F_3C-CN und NF_3

Dresdner et al.¹²⁾ fanden bei der Umsetzung von NF_3 und F_3C-CN bei 520° in Gegenwart von CsF als Reaktionsprodukte F_3C-NF_2 , $(CF_3)_2NF$, $F_3C-N=CF_2$ und $(FCN)_3$.

Wir erhielten ohne CsF bei 515° CF_4 , C_2F_6 , F_3C-NF_2 und $(FCN)_3$. Wurde die Reaktionstemperatur über 515° gesteigert, so explodierte die Reaktionsmischung, unterhalb von 480° war kein Umsatz zu beobachten.

4. F_3C-CN und N_2F_4

Werden äquimolekulare Mengen Perfluoracetonitril und N_2F_4 in einer Quarzbombe unter gleichzeitigem Schütteln mit einer UV-Lampe bestrahlt, dann bildet sich in guter Ausbeute Perfluoräthylamin. Der Umsatz beträgt jedoch nur 20%.



Unter Druck im Nickelautoklaven entsteht bei 220° mit 30proz. Ausbeute trimeres F_3C-CN ¹³⁾.

5. C_6F_5-CN und N_2F_4

Pentafluorbenzonnitril und N_2F_4 reagieren bei der UV-Bestrahlung nicht miteinander.

6. $ClCN$ und N_2F_4

Ein Gemisch aus $ClCN$ und N_2F_4 (Verhältnis 1:1) wandelt sich bei der UV-Bestrahlung im Nickelkolben fast quantitativ in CF_4 , CF_3Cl und CF_2Cl_2 um. In einer Quarzbombe konnte nur ein geringer Umsatz zum CF_3Cl beobachtet werden.

Diskussion der Versuchsergebnisse

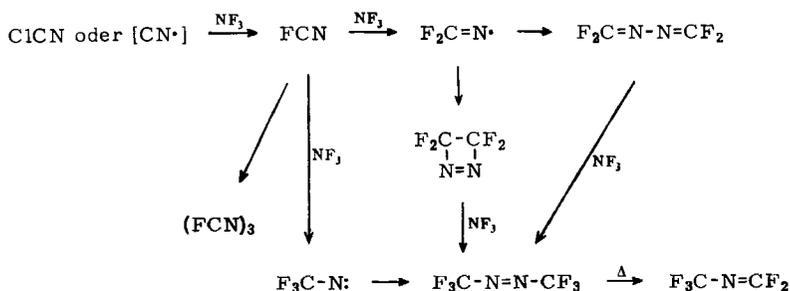
Bei der Reaktion zwischen $NaCN$ und NF_3 bilden sich bei $300-320^\circ$ NaF und CN -Radikale, die zum Dicyan dimerisieren.

Beträgt die Reaktionstemperatur 400° und die Verweilzeit des NF_3 im Reaktionsraum >180 Sek., dann werden die CN -Radikale zum FCN fluoriert. Dies ist auch der erste Reaktionsschritt bei der Umsetzung zwischen Chlorcyan und NF_3 . Das gebildete FCN kann seinerseits zum Cyanurfluorid trimerisieren oder Fluor (aus dem NF_3) an die Kohlenstoff-Stickstoff-Dreifachbindung addieren gemäß folgender Schritte

¹¹⁾ *R. D. Chambers, C. W. Tullock* und *D. D. Coffman*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 2105 (1962).

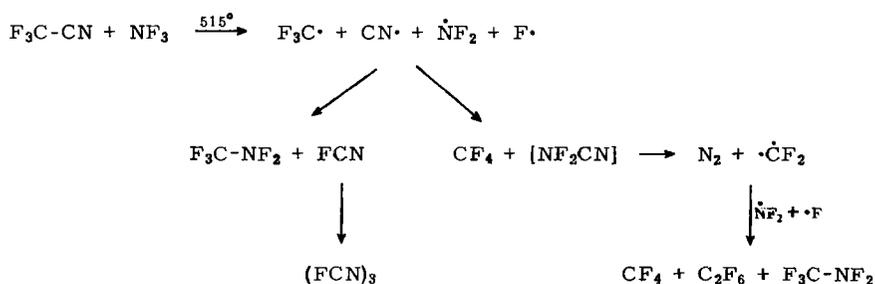
¹²⁾ *R. D. Dresdner, T. J. Mao* und *J. A. Young*, *J. org. Chemistry* **24**, 698 (1959).

¹³⁾ Dieses Ergebnis stimmt überein mit den Untersuchungen von *R. D. Dresdner, J. A. Young* und *W. S. Durell*, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 4553 (1960), die mit HgF_2 und AgF ebenfalls eine Trimerisierung beobachten konnten.



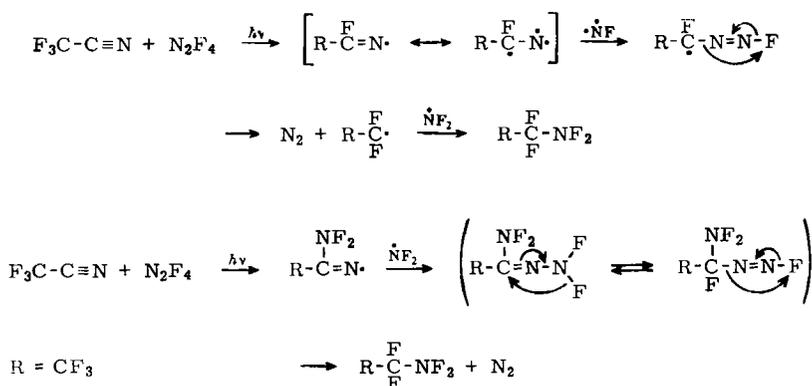
wobei sich Hexafluorazomethan bildet.

Die beobachteten Reaktionsprodukte bei der Umsetzung zwischen $\text{F}_3\text{C}-\text{CN}$ und NF_3 machen folgenden Radikalmechanismus möglich:



Mit Hilfe des Stickstofftrifluorids kann die Kohlenstoff-Stickstoff-Dreifachbindung fluoriert werden, wobei, wenn die Cyanidgruppe an einem leicht abspaltbaren Rest R (z. B. Na, Cl) gebunden ist, ein $\text{F}_3\text{C}-\text{N}:\cdot$ -Biradikal auftritt, das seinerseits zu Hexafluorazomethan dimerisiert.

Auch N_2F_4 kann die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung bei der UV-Bestrahlung fluorieren, wobei sich eine CF_2NF_2 -Gruppierung ausbildet gemäß



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

Beschreibung der Versuche

Die Reaktion zwischen NF_3 ¹⁴⁾ und NaCN , ClCN ¹⁵⁾ bzw. $\text{F}_3\text{C}-\text{CN}$ ¹⁶⁾ wurde in einem Nickelrohr¹⁷⁾ durchgeführt.

Versuch Nr. 1: Das Nickelrohr wird mit i. Hochvak. bei 100° getrocknetem *NaCN* gefüllt. An den Rohrenden befindet sich feine Nickelgaze, die ein Hinaustragen von *NaCN* aus dem Reaktionsraum verhindert.

Tab. 1. Daten für die Umsetzungen von NF_3 mit den Cyaniden NaCN , ClCN , $\text{F}_3\text{C}-\text{CN}$

Vers. Nr.	Reaktionspartner (NF_3 /Cyanid)	Reaktions-temp.	NF_3 Min. im Reakt.-Raum	Eingesetztes (nicht umgesetztes) NF_3 in g	Umsatz (%)	Reaktionsprodukte (g, %)
1	NaCN (Überschuß NF_3)	300–320°	5.95	26 (15.6)		$(\text{CN})_2$ (11, 96%) ^{*)}
2	NaCN (Überschuß NF_3)	300–320°	5.95	23 (13.8)		$(\text{CN})_2$ (9.8, 97%)
3	NaCN (Überschuß NF_3)	300–320°	5.57	30 (19.5)		$(\text{CN})_2$ (10.8, 94%)
4	NaCN (Überschuß NF_3)	300–320°	12	20 (9)		$(\text{CN})_2$ (11.3, 93.5%)
5	NaCN (Überschuß NF_3)	300–320°	17	15 (5)		$(\text{CN})_2$ (10.7, 98%)
6	NaCN (1:1)	300–320°	22	30 (0)	100	$(\text{CN})_2$ (32, 97%)
7	NaCN (1:1)	300–320°	22.4	10 (0)	100	$(\text{CN})_2$ (10.5, 95%)
8	NaCN (1:1)	300–320°	21.7	9 (0)	100	$(\text{CN})_2$ (9.4, 95%)
9	NaCN (1:1)	400°	1	30 (15)	50	$(\text{FCN})_3$ (50%) ^{**)} $(\text{CN})_2$ (25%) $\text{F}_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{CF}_3$ (15%), CF_4 , höhere C–F-Verbb. (10%)
10	NaCN (1:1)	400°	0.7	30 (24)	20	
11	NaCN (1:1)	400°	0.8	29 (21)	27	
12	NaCN (1:1)	400°	2.1	30 (12)	60	$(\text{FCN})_3$ (70%) $(\text{CN})_2$ (10%) $\text{F}_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{CF}_3$ (10%), CF_4 , $\text{C}_2\text{F}_{2n+2}$ (10%)
13	NaCN (1:1)	400°	2.7	29 (9)	70	
14	NaCN (1:1)	400°	3.3	30 (3)	90	
15	NaCN (1:1)	400°	4.3	25 (0)	100	$(\text{FCN})_3$ (90%) CF_4 , $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ (10%)
16	NaCN (1:1)	400°	4.3	30 (0)	100	
17	NaCN (1:1)	400°	4.3	27 (0)	100	
18	ClCN (Überschuß NF_3)	450°	2			$(\text{FCN})_3$ (15%) ^{**)} $\text{F}_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{CF}_3$ (5%) $\text{F}_3\text{C}-\text{N}=\text{CF}_2$ ClCN (80%)
19	ClCN (1:1)	450°	2.2	keine Reaktion		$(\text{FCN})_3$ (40%) $\text{F}_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{CF}_3$ (30%) $\text{F}_3\text{C}-\text{N}=\text{CF}_2$ (30%)
20	ClCN (Überschuß NF_3)	500°	0.6			
21	ClCN (Überschuß NF_3)	520°		Explosion		
22	ClCN (1:1)	500°	0.8			$(\text{FCN})_3$ (60%) $\text{F}_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{CF}_3$ (20%) $\text{F}_3\text{C}-\text{N}=\text{CF}_2$ (20%)
23	$\text{F}_3\text{C}-\text{CN}$ (Überschuß NF_3)	410°	22	keine Reaktion		
24	$\text{F}_3\text{N}-\text{CN}$ (Überschuß NF_3)	480°	10	keine Reaktion		
25	$\text{F}_3\text{C}-\text{CN}$ (Überschuß NF_3)	525°		Explosion		
26	$\text{F}_3\text{C}-\text{CN}$ (Überschuß NF_3)	515°	220	18 (3)		$(\text{FCN})_3$ (10%), CF_4 (15%), $\text{F}_3\text{C}-\text{NF}_2$ (60%), C_2F_6 (15%)

^{*)} Ausbeuten bezogen auf umgesetztes NF_3 .

^{**)} Zusammensetzung der gasf. Reaktionsprodukte.

14) Darst. bei O. Glemser, H. Schröder und J. Knaak, Chem. Ber. 99, 371 (1966).

15) Darst. bei R. Schröder, Z. anorg. allg. Chem. 297, 296 (1958).

16) CF_3CN und N_2F_4 wurden von Air Products and Chemicals, USA, bezogen.

17) Beschreibung der Apparatur bei O. Glemser und U. Biermann, Chem. Ber. 100, 1184 (1967).

Bestrahlungsversuche:

a) *Quarzbombe*, Inhalt 200 ccm. Die Bestrahlung des Reaktionsgemisches wird mit einer 700-Watt-UV-Lampe unter gleichzeitigem Schütteln vorgenommen.

b) *Nickelkolben*, Inhalt 26 l, Außenwand mit Wasser gekühlt. Die Bestrahlung des Reaktionsgemisches erfolgt mit einer 125-Watt-UV-Lampe, die zusammen mit einem wassergekühlten Quarzschacht in den Kolben eingeführt wird.

Die Reaktionsprodukte wurden durch Hochvakuum-Tiefemperaturdestillation getrennt und durch die charakteristischen IR-Spektren, sowie durch das Massenspektrum und Bestimmung der Molmasse charakterisiert.

Alle weiteren Einzelheiten sind den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen.

Tab. 2. Daten für die Umsetzung von N_2F_4 mit den Cyaniden F_3C-CN , C_6F_5-CN , $CICN$

Vers. Nr.	Reaktionspartner (N_2F_4 /Cyanid)	Reaktionsart	Reaktionstemp.	Reaktionsdauer (Std.)	eingesetztes (nicht umgesetztes) Cyanid in g	Umsatz (%)	Reaktionsprodukte (g, %) *)
1	F_3C-CN (1:1)	Druck	2 Std. 160° 13 Std. 200°		9.5 (6.5)	28	$(F_3C-CN)_3$ (1, 100%) Sp. $F_3C-CF_2-NF_2$
2	F_3C-CN (1:1)	Druck	4 Std. 100° 10 Std. 160°		4.7 (3.7)	20	$(F_3C-CN)_3$ (0.3, 100%)
3	F_3C-CN (1:1)	Druck	4 Std. 150° 10 Std. 220°		9.5 (6)	40	$(F_3C-CN)_3$ (1.2, 100%)
4	F_3C-CN (1:1)	Bestrahlung in Quarzbombe	Raumtemp.	48	9.5 (7.6)	20	$F_3C-CF_2-NF_2$ (1.9, 85%)
5	C_6F_5-CN (1:1)	Bestrahlung in Quarzbombe	Raumtemp.	48			keine Reaktion
6	$CICN$ (1:1)	Bestrahlung in Quarzbombe	Raumtemp.	38	6 (5.5)	9	Sp. CF_3Cl
7	$CICN$ (1:1)	Bestrahlung in Quarzbombe	Raumtemp.	192	12 (11)	9	Sp. CF_3Cl
8	$CICN$ (1:1)	Bestrahlung in Nickelkolben	Raumtemp.	60	18 (3.5)	80	CF_4 (5, 20%) CF_3Cl (15, 50%) CF_2Cl_2 (7, 20%)

*) Ausbeuten bezogen auf umgesetztes Cyanid.

[243/67]