

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  $\text{NF}_3$  entsteht im Nickelrohr bei  $300\text{--}320^\circ$  quantitativ  $(\text{CN})_2$ . Sind bei  $400^\circ$  die Verweilzeiten von  $\text{NF}_3$  kurz, dann lassen sich  $(\text{CN})_2$ ,  $(\text{FCN})_3$ ,  $\text{F}_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_4$  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  $\text{NF}_3$  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  $\text{Cl}_2$ . Aus äquimolaren Mengen von  $\text{NF}_3$  und  $\text{F}_3\text{C}-\text{CN}$  erhält man bei  $515^\circ$   $\text{F}_3\text{C}-\text{NF}_2$  neben  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$  und  $(\text{FCN})_3$ . —  $\text{F}_3\text{C}-\text{CN}$  und  $\text{N}_2\text{F}_4$  (1:1) setzen sich im Autoklaven bei  $220^\circ$  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  $\text{N}_2\text{F}_4$  reagieren bei UV-Bestrahlung zu  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CF}_4$ .

Ruff und Giese<sup>1)</sup> berichteten erstmals über definierte Verbindungen bei der Fluorierung von Cyaniden. Bei der Einwirkung von elementarem Fluor auf Silbercyanid bei  $0^\circ$  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 Willenberg<sup>2)</sup> aus Jodcyan und  $\text{JF}_5$  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,  $\text{CoF}_3$ ,  $\text{HgF}_2$ ,  $\text{AgF}_2$ ,  $\text{JF}_5$  und anderen umgesetzt<sup>3)</sup>. 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<sup>4,5)</sup> konnten neuerdings zeigen, daß bei der Fluorierung von Cyaniden das verwendete Metallfluorid spezifisch wirken muß; z. B. entstanden aus Dicyan mit  $\text{CoF}_3$  bei  $150\text{--}160^\circ$   $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{F}_2\text{N}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{NF}_2$  und  $\text{F}_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_2\text{F}_5$ , während mit  $\text{HgF}_2$  sowohl aus Dicyan als auch aus Chlorcyan bei  $240^\circ$   $\text{F}_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{CF}_3$  und Quecksilber-bis[bis(trifluormethyl)-amid],  $\text{Hg}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]_2$ , als Hauptprodukte und mit  $\text{CuF}_2$  bei  $290$  bis  $300^\circ$  zu 85% Cyanurfluorid  $(\text{FCN})_3$  neben nur 3.5%  $\text{F}_3\text{C}-\text{N}=\text{CF}_2$  gebildet wurden. Mit  $\text{AgF}_2$  erhielten die Autoren<sup>5)</sup> 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.<sup>6)</sup> aus ClCN mit  $\text{AgF}_2$  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).

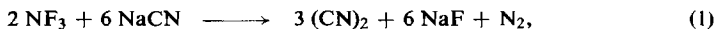
Durch milde Fluorierung von ClCN mit elementarem Fluor beziehungsweise AgF<sub>2</sub> gewannen kürzlich Hynes, Bishop und Bigelow<sup>7)</sup> die neuen Verbindungen F<sub>2</sub>ClC-NF<sub>2</sub>, F<sub>3</sub>C-NCIF und F<sub>2</sub>ClC-N=N-CF<sub>3</sub> neben CF<sub>4</sub>, CClF<sub>3</sub>, CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> und F<sub>3</sub>C-N=N-CF<sub>3</sub>.

Dresdner et al.<sup>8)</sup> beobachteten bei der UV-Bestrahlung eines Gemisches von Dicyan und N<sub>2</sub>F<sub>4</sub> das F<sub>2</sub>N-CF<sub>2</sub>-CN und F<sub>2</sub>N-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-NF<sub>2</sub>.

In diesem Zusammenhang erschien es interessant, das chemische Verhalten von NF<sub>3</sub>, über das wir schon berichteten<sup>9)</sup>, gegenüber verschiedenen Cyaniden zu untersuchen und mit entsprechenden Reaktionen von N<sub>2</sub>F<sub>4</sub> zu vergleichen.

## 1. NaCN und NF<sub>3</sub>

Bei 300–320° verläuft die Umsetzung zwischen NaCN und NF<sub>3</sub> praktisch vollständig gemäß



wobei gasförmiges Dicyan entsteht und festes NaF im Rohr zurückbleibt. Die Ausbeute an Dicyan, bezogen auf umgesetztes NF<sub>3</sub>, schwankt zwischen 94 und 98% (Tab. 1). Bei einer Verweilzeit von 22 Min. im Reaktionsraum wird das eingesetzte NF<sub>3</sub> 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 NF<sub>3</sub> im Reaktionsraum nimmt der Anteil der gasförmigen Produkte stark ab. Die flüchtigen Bestandteile bestehen hauptsächlich aus Cyanurfluorid neben (CN)<sub>2</sub>, F<sub>3</sub>C-N=N-CF<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub> und C<sub>n</sub>F<sub>2n+2</sub>. So setzt sich z. B. bei den Versuchen 9–11 das Reaktionsgemisch aus 50% (FCN)<sub>3</sub>, 25% (CN)<sub>2</sub>, 15% F<sub>3</sub>C-N=N-CF<sub>3</sub> und 10% CF<sub>4</sub> + höhere C-F-Verbindungen zusammen. Bei den Versuchen 12–14 ist der Gehalt an (FCN)<sub>3</sub> auf 70% gestiegen, während bei den Versuchen 15–17 Dicyan und Hexafluorazomethan nicht mehr auftreten.

## 2. ClCN und NF<sub>3</sub>

Wird ClCN mit einem schwachen Überschuß an NF<sub>3</sub> im Temperaturbereich zwischen 450 und 500° im Nickelrohr umgesetzt, dann bilden sich wechselnde Mengen eines Reaktionsgemisches, das (FCN)<sub>3</sub>, F<sub>3</sub>C-N=N-CF<sub>3</sub>, F<sub>3</sub>C-N=CF<sub>2</sub>, Chlor neben Spuren CF<sub>3</sub>Cl, CF<sub>4</sub> und SiF<sub>4</sub> enthält. Die optimale Reaktionstemperatur liegt bei 500°. Dabei entstehen 40% (FCN)<sub>3</sub> und jeweils 30% F<sub>3</sub>C-N=N-CF<sub>3</sub> und F<sub>3</sub>C-N=CF<sub>2</sub>. Wird die Temperatur über 520° gesteigert, dann verläuft die Reaktion explosionsartig<sup>10)</sup>. Setzt man die Ausgangssubstanzen wie 1:1 ein, so steigt der Anteil an (FCN)<sub>3</sub> und größere Mengen unumgesetztes ClCN finden sich unter den Reaktionsprodukten.

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

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

<sup>9)</sup> III. Mittell.: O. Glemser, J. Wegener und R. Mews, *Chem. Ber.* **100**, 2474 (1967).

<sup>10)</sup> 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.<sup>11)</sup>, die bei hohen Temperaturen aus Hexafluorazomethan  $F_3C-N=CF_2$  erhielten.

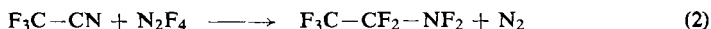
### 3. $F_3C-CN$ und $NF_3$

*Dresdner* et al.<sup>12)</sup> fanden bei der Umsetzung von  $NF_3$  und  $F_3C-CN$  bei  $520^\circ$  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  $515^\circ$   $CF_4$ ,  $C_2F_6$ ,  $F_3C-NF_2$  und  $(FCN)_3$ . Wurde die Reaktionstemperatur über  $515^\circ$  gesteigert, so explodierte die Reaktionsmischung, unterhalb von  $480^\circ$  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  $220^\circ$  mit 30proz. Ausbeute trimeres  $F_3C-CN$ <sup>13)</sup>.

### 5. $C_6F_5-CN$ und $N_2F_4$

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

### 6. $CICN$ und $N_2F_4$

Ein Gemisch aus  $CICN$  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

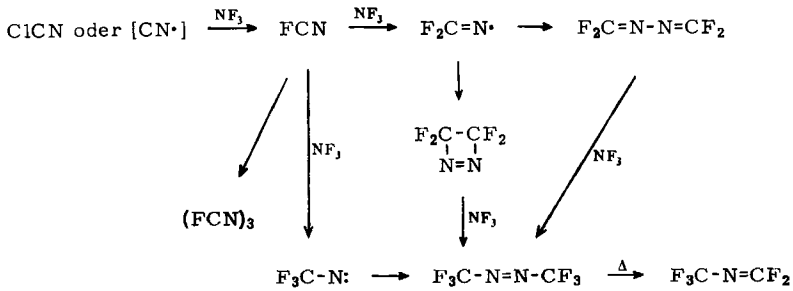
Bei der Reaktion zwischen  $NaCN$  und  $NF_3$  bilden sich bei  $300-320^\circ$   $NaF$  und  $CN$ -Radikale, die zum Dicyan dimerisieren.

Beträgt die Reaktionstemperatur  $400^\circ$  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

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

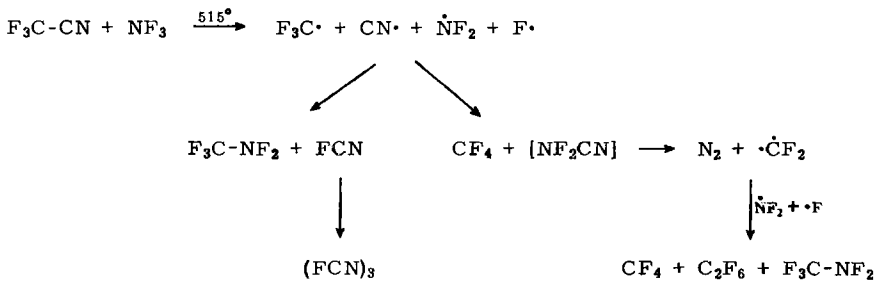
<sup>12)</sup> *R. D. Dresdner, T. J. Mao* und *J. A. Young*, *J. org. Chemistry* **24**, 698 (1959).

<sup>13)</sup> 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.



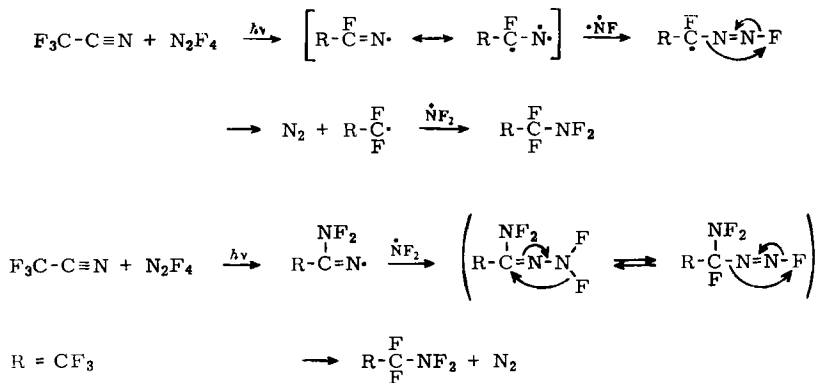
wobei sich Hexafluorazomethan bildet.

Die beobachteten Reaktionsprodukte bei der Umsetzung zwischen  $\text{F}_3\text{C}-\text{CN}$  und  $\text{NF}_3$  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  $\text{F}_3\text{C}-\text{N}:\text{-Biradikal}$  auftritt, das seinerseits zu Hexafluorazomethan dimerisiert.

Auch  $\text{N}_2\text{F}_4$  kann die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung bei der UV-Bestrahlung fluorieren, wobei sich eine  $\text{CF}_2\text{NF}_2$ -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  $\text{NF}_3$ <sup>14)</sup> und  $\text{NaCN}$ ,  $\text{ClCN}$ <sup>15)</sup> bzw.  $\text{F}_3\text{C}-\text{CN}$ <sup>16)</sup> wurde in einem Nickelrohr<sup>17)</sup> durchgeführt.

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

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

Vers. Nr.	Reaktionspartner ( $\text{NF}_3$ /Cyanid)	Reaktions-temp.	$\text{NF}_3$ Min. im Reakt.-Raum	Eingesetztes (nicht umgesetztes) $\text{NF}_3$ in g	Umsatz (%)	Reaktionsprodukte (g, %)
1	$\text{NaCN}$ (Überschuß $\text{NF}_3$ )	300–320°	5.95	26 (15.6)		$(\text{CN})_2$ (11, 96%) <sup>*)</sup>
2	$\text{NaCN}$ (Überschuß $\text{NF}_3$ )	300–320°	5.95	23 (13.8)		$(\text{CN})_2$ (9.8, 97%)
3	$\text{NaCN}$ (Überschuß $\text{NF}_3$ )	300–320°	5.57	30 (19.5)		$(\text{CN})_2$ (10.8, 94%)
4	$\text{NaCN}$ (Überschuß $\text{NF}_3$ )	300–320°	12	20 (9)		$(\text{CN})_2$ (11.3, 93.5%)
5	$\text{NaCN}$ (Überschuß $\text{NF}_3$ )	300–320°	17	15 (5)		$(\text{CN})_2$ (10.7, 98%)
6	$\text{NaCN}$ (1:1)	300–320°	22	30 (0)	100	$(\text{CN})_2$ (32, 97%)
7	$\text{NaCN}$ (1:1)	300–320°	22.4	10 (0)	100	$(\text{CN})_2$ (10.5, 95%)
8	$\text{NaCN}$ (1:1)	300–320°	21.7	9 (0)	100	$(\text{CN})_2$ (9.4, 95%)
9	$\text{NaCN}$ (1:1)	400°	1	30 (15)	50	$(\text{FCN})_3$ (50%) <sup>**)</sup> $(\text{CN})_2$ (25%) $\text{F}_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{CF}_3$ (15%), $\text{CF}_4$ , höhere C–F-Verbb. (10%)
10	$\text{NaCN}$ (1:1)	400°	0.7	30 (24)	20	
11	$\text{NaCN}$ (1:1)	400°	0.8	29 (21)	27	
12	$\text{NaCN}$ (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%), $\text{CF}_4$ , $\text{C}_2\text{F}_{2n+2}$ (10%)
13	$\text{NaCN}$ (1:1)	400°	2.7	29 (9)	70	
14	$\text{NaCN}$ (1:1)	400°	3.3	30 (3)	90	
15	$\text{NaCN}$ (1:1)	400°	4.3	25 (0)	100	$(\text{FCN})_3$ (90%) $\text{CF}_4$ , $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ (10%)
16	$\text{NaCN}$ (1:1)	400°	4.3	30 (0)	100	
17	$\text{NaCN}$ (1:1)	400°	4.3	27 (0)	100	
18	$\text{ClCN}$ (Überschuß $\text{NF}_3$ )	450°	2			$(\text{FCN})_3$ (15%) <sup>**)</sup> $\text{F}_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{CF}_3$ (5%) $\text{F}_3\text{C}-\text{N}=\text{CF}_2$ $\text{ClCN}$ (80%)
19	$\text{ClCN}$ (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	$\text{ClCN}$ (Überschuß $\text{NF}_3$ )	500°	0.6			
21	$\text{ClCN}$ (Überschuß $\text{NF}_3$ )	520°		Explosion		
22	$\text{ClCN}$ (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 $\text{NF}_3$ )	410°	22	keine Reaktion		
24	$\text{F}_3\text{N}-\text{CN}$ (Überschuß $\text{NF}_3$ )	480°	10	keine Reaktion		
25	$\text{F}_3\text{C}-\text{CN}$ (Überschuß $\text{NF}_3$ )	525°		Explosion		
26	$\text{F}_3\text{C}-\text{CN}$ (Überschuß $\text{NF}_3$ )	515°	220	18 (3)		$(\text{FCN})_3$ (10%), $\text{CF}_4$ (15%), $\text{F}_3\text{C}-\text{NF}_2$ (60%), $\text{C}_2\text{F}_6$ (15%)

<sup>\*)</sup> Ausbeuten bezogen auf umgesetztes  $\text{NF}_3$ .

<sup>\*\*)</sup> 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)  $\text{CF}_3\text{CN}$  und  $\text{N}_2\text{F}_4$  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]