

Chemische Reaktionen in Salzschnmelzen, XVI¹⁾

Darstellung und Eigenschaften einiger Trifluoracetyl-pseudohalogenide

Werner Lidy und Wolfgang Sundermeyer*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
D-6900 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 270

Eingegangen am 10. September 1975

Trifluoracetyl-chlorid (1) wird mit in einer Salzschnmelze gelösten Alkali-pseudohalogeniden zu Trifluoracetyl-pseudohalogeniden $\text{CF}_3\text{C(O)X}$ ($\text{X} = \text{CN}, \text{NCO}, \text{NCS}, \text{N}_3$) umgesetzt, wodurch diese günstiger zugänglich werden. Die Verbindungen $\text{Me}_3\text{Si}-\text{NCCF}_3(\text{CN})$ (5), $\text{CF}_3\text{CO}-\text{NCCl}_2$ (8), $\text{CF}_3\text{CO}-\text{NCN}-\text{SiMe}_3$ (11) und $\text{CF}_3\text{CO}-\text{NCF}(\text{NSF}_2)$ (12) wurden als Folgeprodukte dargestellt.

Chemical Reactions in Fused Salts, XVI¹⁾

Synthesis and Properties of Some Trifluoroacetyl Pseudohalides

Trifluoroacetyl chloride (1) reacts with alkali pseudohalides, dissolved in a fused salt bath, to give trifluoroacetyl pseudohalides $\text{CF}_3\text{C(O)X}$ ($\text{X} = \text{CN}, \text{NCO}, \text{NCS}, \text{N}_3$), which are readily accessible by this method. Compounds like $\text{Me}_3\text{Si}-\text{NCCF}_3(\text{CN})$ (5), $\text{CF}_3\text{CO}-\text{NCCl}_2$ (8), $\text{CF}_3\text{CO}-\text{NCN}-\text{SiMe}_3$ (11), and $\text{CF}_3\text{CO}-\text{NCF}(\text{NSF}_2)$ (12) are obtained as subsequent products.

Wegen ihrer schwierigen Darstellbarkeit sind die Trifluoracetyl-pseudohalogenide bisher wenig zu weiteren Reaktionen verwendet worden. Entsprechend unseren früheren Untersuchungen versuchten wir deren Synthese daher sowohl aus Alkali-pseudohalogeniden in einer Salzschnmelze als Lösungsmittel²⁾ als auch aus solcherart hergestellten Silyl-pseudohalogeniden^{3,4)} und Trifluoracetyl-chlorid (1).

Trifluoracetyl-cyanid, $\text{F}_3\text{C}-\text{CO}(\text{CN})$ (2)

Während die Umsetzung von Silber-cyanid mit 1 unter normalen Bedingungen nicht zum Trifluoracetyl-cyanid (2) führte⁵⁾, sondern zu dessen Dimeren, konnte die Bildung von 2 kürzlich durch Überleiten von 1 über Silber-cyanid bei 250°C erreicht werden⁶⁾ [Gl. (1)].

¹⁾ XV. Mitteil.: Ch. Jäckh und W. Sundermeyer, Chem. Ber. 106, 1752 (1973).

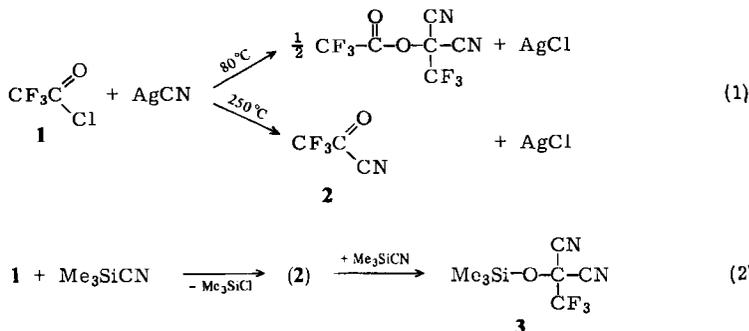
²⁾ W. Sundermeyer, Angew. Chem. 77, 241 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 222 (1965).

³⁾ W. Sundermeyer, Z. Anorg. Allg. Chem. 313, 290 (1962).

⁴⁾ W. Sundermeyer, Chem. Ber. 96, 1293 (1963).

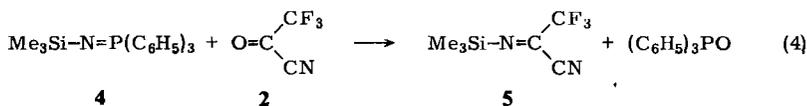
⁵⁾ R. H. Patton und J. H. Simons, J. Amer. Chem. Soc. 77, 2016 (1955).

⁶⁾ S. Proskow in Z. Rappoport, The Chemistry of the Cyano Group, S. 588, Interscience Publishers, London 1970.



Auch unsere Versuche, **1** mit Trimethylcyanilan zu **2** umzusetzen, verliefen ähnlich. Statt **2** entstand eine den Dimeren analoge Verbindung, nämlich Dicyan(trifluormethyl)-(trimethylsiloxy)methan (**3**)⁷⁾ [Gl. (2)].

Erst die Umsetzung von **1** mit Kaliumcyanid, das in einer Kaliumchlorid/Lithiumchlorid-Schmelze gelöst wurde, erbrachte bei einer Arbeitstemperatur von 400°C eine über 80proz. Ausbeute an **2**, welches bei 1.3°C siedet (Lit.⁶⁾: 0°C) und beim Lagern bei Raumtemperatur nicht di- oder polymerisierte [Gl. (3)]. Mit Trimethylcyanilan entsteht gemäß Gleichung (2) sehr leicht **3**, während mit Triphenylphosphin-trimethylsilylimid (**4**)⁸⁾ das 3,3,3-Trifluor-2-(trimethylsilylimino)propionitril (**5**) synthetisiert werden konnte [Gl. (4)].



Trifluoracetyl-isocyanat, $\text{F}_3\text{C}-\text{CO}(\text{NCO})$ (**6**)

Bei der Reaktion von Trifluoressigsäureanhydrid mit Isocyanursäure bildet sich neben dem Hauptprodukt Perfluoracetamid, $\text{HN}(\text{COCF}_3)_2$, auch noch **6**⁹⁾. Das Arbeiten mit Isocyanursäure wird bei der Umsetzung von Trifluoracetamid mit Oxalylchlorid vermieden¹⁰⁾. Die konventionelle Methode der Synthese aus Silbercyanat und **1** analog Gleichung (1) bei 120°C im Autoklaven¹¹⁾ führt zu teilweiser Polymerisation von **6**, und auch die Reaktion von Trimethylsilyl-isocyanat mit **1** ergibt nur eine geringe Ausbeute¹²⁾.

Mit ausgesprochen hoher Ausbeute (89%) läßt sich **6** jedoch unter Umgehung der vielfachen Nachteile bisheriger Reaktionen direkt aus **1** mit in Salzsäure gelöstem Kaliumcyanat synthetisieren. Bei der Aufarbeitung des Produktes treten keine Trennprobleme auf. Das bei 35°C siedende **6** ist sehr hydrolyseempfindlich und zeigt die typischen Anlagerungsreaktionen für Isocyanate^{10, 11)}.

⁷⁾ W. Lidy und W. Sundermeyer, Chem. Ber. **106**, 587 (1973).

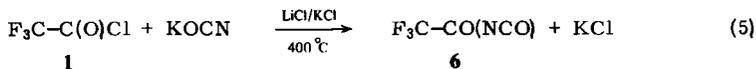
⁸⁾ L. Birkofer, A. Ritter und P. Richter, Chem. Ber. **96**, 2750 (1963).

⁹⁾ W. C. Firth, J. Org. Chem. **33**, 441 (1968).

¹⁰⁾ R. Latrell, Liebigs Ann. Chem. **722**, 142 (1969).

¹¹⁾ G. H. Sprenger, K. J. Wright und J. M. Shreeve, Inorg. Chem. **12**, 2890 (1973).

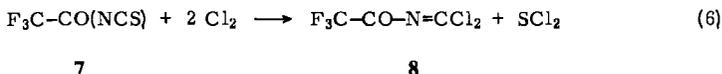
¹²⁾ Dissertation W. Lidy, Univ. Heidelberg 1974.



Eine interessante Verwendungsmöglichkeit für 6 ergibt sich aus dessen Reaktionsfähigkeit mit OH- bzw. NH-Gruppen in organischen Verbindungen, wobei die Signale benachbarter CH-Protonen in NMR-Spektrum zu tieferem Feld verschoben werden, wie bei dem schon bekannten Reagenz $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CO}(\text{NCO})$ ¹³⁾.

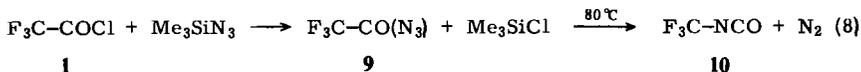
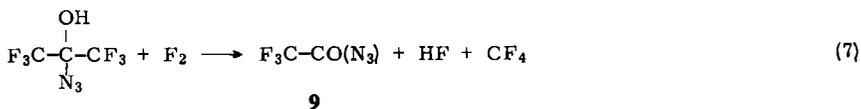
Trifluoracetyl-isothiocyanat, $\text{F}_3\text{C}-\text{CO}(\text{NCS})$ (7)

Auch 7 wurde zunächst aus Silber-thiocyanat und 1 durch zweitägiges Erhitzen auf 70°C erhalten⁵⁾. Nach anfänglichen Versuchen mit Trimethylsilyl-isothiocyanat erwies sich auch hier die Darstellung in der Salzschnmelze analog Gleichung (5) als überlegen. Mit 74proz. Ausbeute entsteht 7 als wasserhelle, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, die sich langsam gelb verfärbt. Von seiner Chemie ist in der Literatur noch nichts bekannt. Wir konnten durch Reaktion mit Chlor bei 55°C im Autoklaven das noch unbekannte N-Trifluoracetyl-isocyanidchlorid (8) erhalten¹⁴⁾.



Trifluoracetyl-azid, $\text{F}_3\text{C}-\text{CO}(\text{N}_3)$ (9)

Diese Pseudohalogen-Verbindung wurde zunächst durch Fluorierung von 2-Azido-hexafluor-2-propanol erhalten¹⁵⁾ [Gl. (7)]. Wegen der Temperaturempfindlichkeit von 9 erschien die Reaktion in einer Salzschnmelze nicht sinnvoll.



Dagegen war die Umsetzung von 1 mit dem von uns erstmals zur Einführung von Azidgruppen verwendeten Trimethylsilylazid⁴⁾ erfolgreich. Die Trennung von 9 vom Nebenprodukt ist jedoch schwierig. Auf die gleiche Weise gelang uns die Darstellung der bereits bekannten Verbindungen $\text{F}-\text{CO}-\text{N}_3$ ¹⁵⁾ und $\text{N}_3-\text{CO}(\text{NCO})$ ¹⁶⁾ aus COF_2 bzw. $\text{Cl}-\text{CO}(\text{NCO})$ ¹⁾. – Bei vorsichtigem Erhitzen des Reaktionsgemisches von 9 mit Trimethylchlorosilan erfolgt die bekannte Curtius-Umlagerung zum Trifluormethyl-isocyanat

¹³⁾ V. W. Goodlett, Anal. Chem. 37, 431 (1965).

¹⁴⁾ Dissertation Ch. Jäckh, Univ. Heidelberg 1974.

¹⁵⁾ E. I. Dupont de Nemours Comp. (Erf. R. J. Shozda), US-Pat. 3418341 (14. Aug. 1964) [C. A. 70, 57199w (1969)].

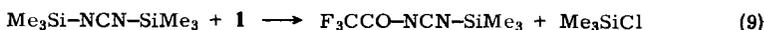
¹⁶⁾ H. W. Roesky und O. Glemser, Chem. Ber. 97, 1710 (1964).

(10)¹⁷⁾, das destillativ abgetrennt werden kann [Gl. (8)]. Allgemein konnten so Acyl-azide hergestellt und zu Isocyanaten umgelagert werden^{18, 19)}.

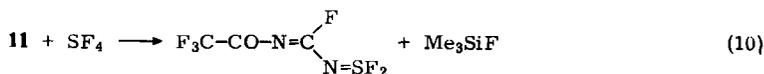
Der ebenfalls denkbare Weg zur Synthese von **10**, **1** mit Kaliumazid in einer ZnCl₂/KCl-Schmelze⁴⁾ zu **9** umzusetzen und dieses direkt gemäß Gleichung (8) gefahrlos umzulagern, gelang uns nur mit ca. 25% Ausbeute.

N-Trifluoracetyl-*N'*-(trimethylsilyl)carbodiimid (**11**)

Das unter anderem in einer Salzschnmelze als Lösungsmittel darstellbare Bis(trimethylsilyl)carbodiimid²⁰⁾ reagiert mit **1** unter typischer einseitiger Substitution zum *N*-Trifluoracetyl-*N'*-(trimethylsilyl)carbodiimid (**11**) [Gl. (9)]. Die doppelte Substitution gelang uns nicht. Mit Schwefeltetrafluorid läßt sich **11** jedoch mit 67% Ausbeute zum *N*-[(Difluorsulfuranylidenamino)fluormethylen]-2,2,2-trifluoracetamid (**12**) umsetzen [Gl. (10)], dessen Struktur durch das ¹⁹F-NMR-Spektrum bewiesen werden konnte.



11



12

Herrn Dr. R. Geist danken wir für die Aufnahme der Massenspektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft für Sachmittel bzw. Überlassung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: C-60 HL, Japan Electron Optics Laboratories Co. Ltd. – Massenspektren: CH 7 Varian MAT mit GC-Kopplung. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 457. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

Trifluoracetyl-chlorid (1): Wurde nach Lit.²¹⁾ hergestellt. Das Rohprodukt mußte zur Abtrennung des mitentstandenen Chlorwasserstoffs in einer Tieftemperatur-Destillationsapparatur mehrere h unter Rückfluß gehalten werden, was besonders wichtig bei den Versuchen mit Aziden, Isocyanaten und Carbodiimiden ist.

Allgemeine Arbeitsvorschrift: In einer schon beschriebenen Apparatur³⁾ wurden 707 g Lithiumchlorid (entspr. 58 Mol-% plus 1 mol Überschuß) und 845 g Kaliumchlorid erschmolzen und mit dampfförmig eingeleitetem Siliciumtetrachlorid getrocknet. In dieser Schmelze wurden jeweils ca. 1 mol der wasserfreien Kalium-pseudohalogenide, KCN, KOCN oder KSCN, gelöst. **1** wurde in geringem Überschuß über den Begasungsrührer in die Schmelze eingeblasen. Die in Kühlfallen aufgefangenen Produkte wurden fraktioniert. – Solange das Reaktorvolumen ausreicht, kann durch weitere Zugabe von ca. 1 mol Lithiumchlorid und 1 mol Kalium-pseudohalogenid der Versuch fortgeführt werden.

¹⁷⁾ N. N. Yarovenko, S. P. Motorny, L. I. Kirenskaya und A. S. Vasileva, Zh. Obshch. Khim. **27**, 2243 (1957) [C. A. **52**, 8052b (1957)].

¹⁸⁾ H. R. Kricheldorf, Synthesis **1972**, 551.

¹⁹⁾ W. R. Peterson und J. Radell, J. Fluorine Chem. **2**, 437 (1972/73).

²⁰⁾ J. Stenzel und W. Sundermeyer, Chem. Ber. **100**, 3368 (1967).

²¹⁾ Badische Anilin- und Sodafabrik (Erf. R. Platz und C. Palm), D. B. P. 1 285999 (2. Jan. 1969) [C. A. **70**, 67663g (1969)].

Trifluoracetyl-cyanid (2): Ausb. 81 %; Sdp. 1.2–1.4 °C (gemessen in einer Drehbandkolonne, Fa. Normag).

IR (Gas): 2240 sst CN, 1765 sst CO, 1313 st, 1240 sst CF, 1200 sst CF, 1030 sst CF, 765 m, 712 m, 652 m, 520 s, 420 cm⁻¹ s. – MS (70 eV): *m/e* = 123 (4.5 %, M⁺); 104 (17.2, CF₂COCN); 97 (21, CF₃CO); 69 (100, CF₃); 54 (82.4, COCN); 50 (16.8, CF₂). – ¹⁹F-NMR: δ = 80.63 ppm, CCl₃F ext. Standard.

Trifluoracetyl-isocyanat (6): Ausb. 89 %; Sdp. 35 °C.

IR (Gas): 2280 sst NCO, 2240 st NCO, 1185 st CO, 1440 st, 1305 st, 1235 st, 1192 st, 1025 sst, 735 m, 610 cm⁻¹ s. – MS (70 eV): *m/e* = 120 (2.6 %, CF₂CONCO), 111 (0.7, CF₃CON), 97 (1.8, CF₃CO), 92 (1.5, CF₂CON), 78 (1, CF₂CO), 76 (0.5, CF₂CN), 70 (100, CONCO), 69 (43, CF₃), 64 (1, CF₂N), 54 (1.1, COCN), 50 (5.9, CF₂), 42 (4.6, NCO), 31 (2.9, CF). – ¹⁹F-NMR: δ = 78.8 ppm, CCl₃F ext. Standard.

Trifluoracetyl-isothiocyanat (7): Ausb. 74 %; Sdp. 71.5–72 °C.

IR (Film): 2040 m, 1980 sst, 1950 sst, 1805 m, 1773 sst, 1530 m, 1345 m, 1238 st, 1190 st, 1145 st, 935 st, 875 st, 750 st, 700 m, 515 cm⁻¹ s. – MS (70 eV): *m/e* = 155 (29.8 %, M⁺), 127 (4.8, CF₃NCS), 97 (2, CF₃CO), 86 (83.8, CONCS), 69 (100, CF₃), 58 (26.6, NCS), 50 (8.8, CF₂), 44 (4.8, CS), 32 (9.6, S), 31 (4.8, CF). – ¹⁹F-NMR: δ = 77 ppm, CCl₃F ext. Standard.

Dicyan(trifluormethyl)(trimethylsilyloxy)methan (3): Zu Trimethylcycsilan wird **2** in stöchiometrischer Menge in einen Stahlautoklaven einkondensiert. Nach dem Auftauen und ½stdg. Rühren erhält man quantitativ **3**. Daten der Verbindung siehe Lit. ⁷⁾.

3,3,3-Trifluor-2-(trimethylsilylimino)propionitril (5): Zu 34.9 g (0.1 mol) **4**⁸⁾, gelöst in Methylenchlorid oder Diäthyläther, werden in einem Stahlautoklaven 12.3 g (0.1 mol) **2** kondensiert. Nach dem Auftauen und ½stdg. Rühren filtriert man das entstandene Triphenylphosphinoxid ab. Ausb. 10 g (51 %) **5**, gelbliche Flüssigkeit; Sdp. 53 °C/90 Torr.

IR (Film): 2960 st, 2895 s, 2180 st, 1695 st, 1295 st, 1255 sst, 1210 sst, 1150 sst, 1105 st, 850 sst, 765 st, 710 s, 635 st, 530 cm⁻¹ m. – MS (70 eV): *m/e* = 194 (3.2 %, M⁺), 179 (2, (CH₃)₂SiNCCNCF₃), 129 (50, (CH₃)₂SiNCF₃), 125 (31.6, (CH₃)₃SiNCCN), 77 (100, (CH₃)₂SiF), 69 (8.9, CF₃). – ¹⁹F-NMR: δ = 77.2 ppm, CCl₃F int. Standard. – ¹H-NMR: τ = 0.31, TMS int. Standard.

C₆H₉F₃N₂Si (194.2) Ber. C 37.10 H 4.67 F 29.34 Gef. C 37.17 H 4.63 F 29.29

Trifluoracetyl-isocyanat (6) als NMR-Verschiebungsreagens: 1,3-Butandiol hat im ¹H-NMR-Spektrum für die Protonen an den Kohlenstoffen 1 und 3 zwei Multipletts, die aufeinanderliegen. Nach Zugabe von etwas **6** in die Lösung von 1,3-Butandiol in CDCl₃ direkt im NMR-Röhrchen bildet sich das Urethan, und die Protonen 1 und 3 werden unterschiedlich stark nach tieferem Feld verschoben. Die Multipletts sind jetzt getrennt sichtbar und können zugeordnet werden ¹²⁾.

*N-Trifluoracetyl-isocyanidichlorid (8)*¹⁴⁾: 27 g (0.174 mol) **7** und 28 g (0.4 mol) Chlor werden in einem 100-ml-Autoklaven 8 h auf 55 °C erwärmt. Die über Hochvakuum abgezogenen Produkte werden bei Normaldruck über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert. Man erhält neben SCl₂ 23.5 g **8** (Ausb. 69.6 %). Sdp. 87 °C.

IR (Film): 1870 schw, 1780 st CO, 1710 schw, 1670 sst NC, 1315 m, 1230 st CF, 1183 st CF, 1090 sst NC, 935 sst CCl, 805 schw, 735 m, 625 schw, 560 schw, 515 schw, 460 cm⁻¹ schw. – MS (70 eV): *m/e* = 193 (0.18 %, M⁺), 158 (2.38, CF₃CO–NCCI), 132/130 (5.6/19.9, CF₃–NCCI), 128/126/124 (7.9/44.5/68.3, CO–NCCl₂), 97 (2.4, CF₃CO), 69 (100, CF₃), 64 (4.8, CF₂N), 63/61 (2.38/12.7, NCCI), 54 (4.8, CO–NC), 50 (12.7, CF₂) und 47 (4.7, CCl). – ¹⁹F-NMR: δ = 74.6 ppm, CCl₃F ext. Standard.

Trifluoracetyl-azid (9): 6.5 g (0.05 mol) **1** und 5.5 g (0.05 mol) Trimethylsilylazid werden in einem Autoklaven zusammenkondensiert. Nach dem Auftauen und ca. ½ h Rühren hat sich **9** gebildet.

(Kontrolle durch Entnahme einer Gasprobe für das IR-Spektrum.) Zur Umlagerung wird das Gemisch im Autoklaven mit Berstscheibe und Manometer langsam erhitzt. Die Druckzunahme zeigt die Reaktion zu **10** an.

N-Trifluoracetyl-*N'*-(trimethylsilyl)carbodiimid (**11**): 18.6 g (0.1 mol) Bis(trimethylsilyl)carbodiimid und 13.2 g (0.1 mol) **1** werden in einem Autoklaven zusammenkondensiert und nach dem Auftauen noch 1 h gerührt. Die anschließende Destillation ergibt eine wasserklare Flüssigkeit mit Sdp. 39°C/1 Torr. Ausb. 14 g (68%).

IR (Film): 2963 s, 2220 sst, 1710 sst, 1443 st, 1305 m, 1260 st, 1210 st, 1155 st, 1065 sst, 855 st, 835 sst, 767 m, 735 st, 695 s, 640 st, 590 m, 495 cm⁻¹ m. — MS (70 eV): *m/e* = 195 (1.8%, CF₃CONCNSi(CH₃)₂), 167 (1.5, CF₃NCNSi(CH₃)₂), 145 (60.6, FCONCNSi(CH₃)₂), 141 (81.8, CONCNSi(CH₃)₃), 77 (100, (CH₃)₂SiF), 73 (71.2, (CH₃)₃Si), 69 (15.6, CF₃), 63 (14.3, SiOF), 49 (7.1, NOF), 47 (7.5, SiF), 45 (12.3, SiOH), 43 (12.3, CH₃Si). — ¹H-NMR: τ = 0.38, int. Standard TMS. — ¹⁹F-NMR: δ = 76.84 ppm, CCl₃F ext. Standard.

C₆H₉F₃N₂OSi (210.2) Ber. C 34.28 H 4.32 Gef. C 34.26 H 4.09

N-[(Difluorsulfuranylidenamino)fluormethylen]-2,2,2-trifluoracetamid (**12**): 21 g (0.1 mol) **11** und 10.8 g (0.1 mol) Schwefeltetrafluorid werden in einem Fingerautoklaven zusammenkondensiert und nach dem Auftauen noch 1 h gerührt. Das destillierte **12** ist eine wasserklare Flüssigkeit. Ausb. 14.5 g (67%). Sdp. 25°C/25 Torr.

IR (Gas): 1776 st, 1717 sst, 1373 sst, 1320 m, 1230 sst, 1180 sst, 1110 sst, 1100 sst, 873 st, 805 st, 777 st, 737 st, 580 cm⁻¹ s. — MS (70 eV): *m/e* = 157 (100%, CONCFNSF₂), 138 (3.1, CONCNSF₂), 112 (3.1, CONSF₂), 92 (31.8, CONCF₂), 89 (17.1, SF₃), 70 (28.9, SF₂), 69 (66.6, CF₃), 50 (4.6, CF₂), 46 (13, NS). — ¹⁹F-NMR: δ_a = 79.59 ppm (CF₃) s; δ_b = 16.27 (CF) t; δ_c = -44.63 (NSF₂) d; J_{bc} = 12.6 Hz; CCl₃F ext. Standard.

C₃F₆N₂OS (226.1) Ber. C 15.94 F 50.42 Gef. C 15.97 F 50.90

[408/75]