

Darstellung und Reaktionen des Trifluormethylisocyanats

Walter Lutz und Wolfgang Sundermeyer*

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

Eingegangen am 15. September 1978

Der Curtius-Abbau zur Synthese von CF_3NCO (**1**) aus Azidotrimethylsilan und Trifluoracetylchlorid wird optimiert. Mit Wasser reagiert **1** zu $(\text{FCN})_3$, F_3CNHCOF (**3**) und $\text{F}_3\text{CNHCONHCF}_3$ (**5**). Über den *tert*-Butylester der (Trifluormethyl)carbaminsäure (**6**) gelang die Darstellung von $\text{F}_3\text{C}-\text{NH}_2$ (**2**). *N*-(Trifluormethyl)harnstoff (**9**) wird aus **1** und Ammoniak erhalten. Mit SF_4 , OSF_4 und XeF_2 reagiert **1** zu den bekannten Verbindungen **10**, **11** und **13**. Cyanotrimethylsilan (**14**) addiert an **1** zum Acetonitril **15**, das zum Carbamoylcyanid **16** umgesetzt werden kann. Aus 2 mol **1** und **14** erhält man das Imidazolidin **17**, dessen Konstitution durch spektroskopische Daten und Derivatisierung zu **18** und **19** sowie Ringspaltung zu **20** bewiesen wird.

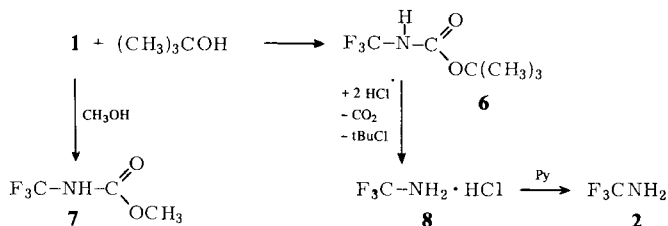
Synthesis and Reactions of Trifluoromethyl Isocyanate

The synthesis of CF_3NCO (**1**) *via* Curtius decomposition from azidotrimethylsilane and trifluoroacetyl chloride is optimized. **1** reacts with water to form $(\text{FCN})_3$, F_3CNHCOF (**3**), and $\text{F}_3\text{CNHCONHCF}_3$ (**5**). *Via* the *tert*-butyl ester of (trifluoromethyl)carbamic acid (**6**) the synthesis of $\text{F}_3\text{C}-\text{NH}_2$ (**2**) was achieved. *N*-(Trifluoromethyl)urea (**9**) is obtained from **1** and ammonia. **1** reacts with SF_4 , OSF_4 , and XeF_2 to yield the well-known compounds **10**, **11**, and **13**, respectively. Cyanotrimethylsilane (**14**) adds to **1** forming the acetonitrile **15**, which can be converted into the carbamoyl cyanide **16**. From 2 mol **1** and **14** the imidazolidine **17** is obtained, the structure of which is proved by spectroscopic data and the derivatives **18** and **19** as well as by cleavage of the ring forming **20**.

Wie die vielen bisherigen Syntheseveruche zeigen, ist Trifluormethylisocyanat (**1**) ein begehrtes, aber nur schwierig in guter Ausbeute bzw. aus leicht verfügbaren Ausgangsverbindungen zugängliches Zwischenprodukt.

So konnte **1** durch Hydrolyse von $\text{CF}_3\text{N}=\text{CF}_2$ ^{1,2)} sowie Reaktion von $\text{CF}_3\text{N}=\text{NCF}_3$ mit CO (325°C, 650 at) erhalten werden³⁾. Aus Natriumcyanid und Fluorphosgen⁴⁾ entsteht **1** ebenso wie aus Trifluoracetamid und Silberfluorid⁵⁾. Auch die Chlorierung von Methylisocyanat, anschließender Chlor-Fluor-Austausch (unter HF-Anlagerung) und HF-Abspaltung führt zu **1**⁶⁾. Durch Curtius-Abbau von aus Trifluoracetylchlorid bzw. -bromid und Natriumazid hergestelltem Trifluoracetylazid wurde **1** erstmals dargestellt⁷⁾, welche Reaktion später modifiziert wurde^{8,9)}.

Wir konnten kürzlich über eine weitere Synthese des Trifluoracetylazids aus Trifluoracetylchlorid und Azidotrimethylsilan berichten¹⁰⁾. Durch Optimierung der Versuchsbedingungen beim anschließenden Curtius-Abbau in Gegenwart des beim ersten Reaktionsschritt mitentstandenen Chlortrimethylsilans ergab sich nun ein guter Zugang

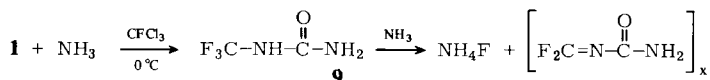


lang, einem sublimierbaren und zu Tränen reizendem Festkörper. Ähnliche Eigenschaften zeigt der ebenfalls durch Addition an **1** erhaltene (Trifluormethyl)carbaminsäure-methylester (**7**). Im Gegensatz zu diesem, der mit Chlorwasserstoff im Gleichgewicht zu (Trifluormethyl)carbamoylchlorid⁹⁾ und Methanol reagiert, läßt sich **6** mit HCl zu *tert*-Butylchlorid umsetzen. Die wiederum intermediär entstehende (Trifluormethyl)carbaminsäure zersetzt sich bei -25°C zu CO_2 und (Trifluormethyl)amin, das durch einen HCl-Überschuß als Hydrochlorid (**8**) stabilisiert ist. Durch Zusammenkondensieren von **8** mit einem Überschuß starker Basen (Pyridin, Triethylamin etc.) wird das Amin **2** freigesetzt, kann unterhalb -25°C abgepumpt und spektroskopisch vollständig charakterisiert werden. In Gaszustand ist **2** bei Raumtemperatur instabil und zerfällt unter HF-Abspaltung zu Fluorcyan (**4**), was durch Verschwinden der NH_2 -Valenzschwingungen von **2** und Auftreten des FCN-Spektrums zu verfolgen ist. In Lösung tritt ebenfalls Zersetzung unter HF-Abspaltung ein, wobei massenspektroskopische Messungen auf Substanzen der ungefähren Zusammensetzung $(\text{FCN})_x(\text{F}_2\text{C}-\text{NH})_y$ ($x, y \leq 3$) hindeuten. **2** konnte gleichzeitig durch Umsetzung von (Trifluormethyl)iminoschwefeldifluorid zu Dichlor(trifluormethyl)amin und dessen Reaktion mit Chlorwasserstoff dargestellt werden¹⁷⁾. Über die Konstitution, Stabilität und das Basizitätsverhalten von **2** wurde in anderem Zusammenhang berichtet¹⁸⁾. Auch durch Alkoholyse von $\text{F}_3\text{CN}=\text{CF}_2$ ¹⁾ bzw. von (Perfluoralkyl)carbamoylfluoriden¹⁹⁾ kann man die entsprechenden (Perfluoralkyl)carbaminsäureester darstellen.

Reaktion mit Ammoniak

Umsetzungen von Perfluoralkylisocyanaten mit Ammoniak wurden bisher nicht beschrieben, sondern nur mit primären Aminen²⁰⁾. Auf diese Weise erhielten wir – wie oben beschrieben – aus **1** und **2** den symmetrisch substituierten Harnstoff **5**, der im Gegensatz zu den einseitig alkylsubstituierten Harnstoffen²⁰⁾ beständig ist. Mit Ammoniak reagiert **1** rasch zu *N*-(Trifluormethyl)harnstoff (**9**), einem bei 101°C schmelzenden Festkörper, der sich in Glasgefäßen unter HF-Abspaltung zersetzt, in Kel-F-Röhrchen jedoch haltbar ist.

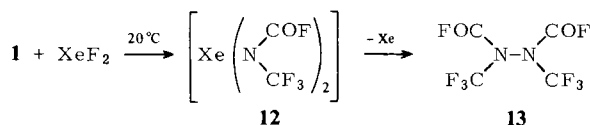
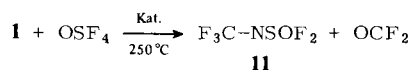
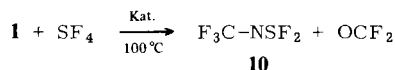
Mit einem Überschuß an Ammoniak reagiert **9** weiter zu Ammoniumfluorid und noch nicht identifizierten Polymeren. **9** kann von mitentstandenen NH_4F durch Sublimation getrennt werden.



Reaktion mit SF_4 , OSF_4 und XeF_2

Mit Schwefeltetrafluorid geht **1** bei 300°C die von Isocyanaten erwartete Reaktion zu (Trifluormethyl)iminoschwefeldifluorid (**10**) ein, einer schon mehrfach beschriebenen Substanz²¹⁾. Zur Ausbeute von 55% kommt man jedoch erst bei einer niedrigeren Reaktionstemperatur (100°C) unter Verwendung von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO, in Benzol gelöst) als Katalysator.

Wie zu erwarten, reagiert Schwefeloxiddifluorid mit **1** wesentlich schwerer, doch konnten wir mit dem genannten Katalysator bei 250°C infrarotspektroskopisch nachweisbare Mengen an (Trifluormethyl)iminoschwefeloxiddifluorid (**11**) als bereits bekannte Substanz²²⁾ erhalten.

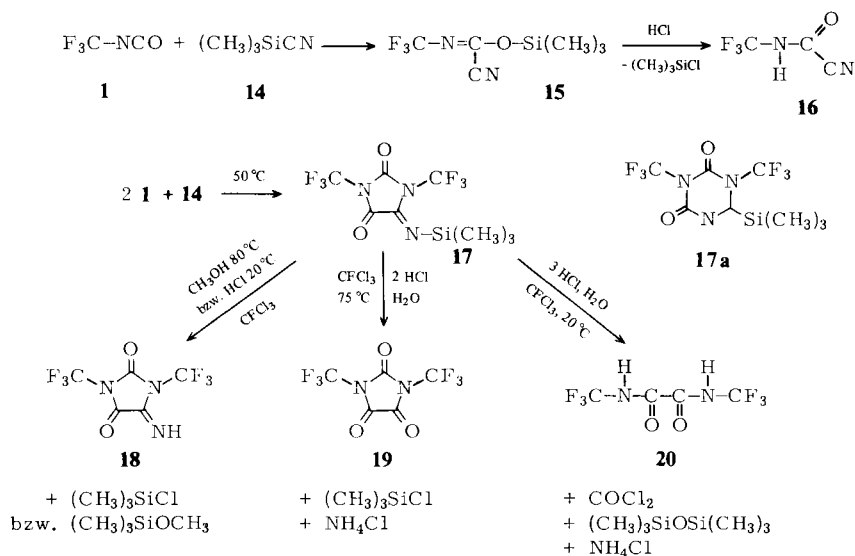


Die Addition von Xenondifluorid an **1** bei Raumtemperatur führt nicht zu einer Edelgasverbindung des Typs **12**, wie wir in Anlehnung an frühere Arbeiten $[Xe(OC(O)CF_3)_2]$ ²³⁾, $[FXeN(SO_2F)_2]$ ^{24)]} annahmen, sondern unter Xe-Eliminierung zu dem Hydrazinderivat **13**. Diese Verbindung wurde kürzlich auch durch Photoreaktion von Chlor(trifluormethyl)carbamoylfluorid unter Chlor-Eliminierung erhalten²⁵⁾.

Reaktion mit $(CH_3)_3SiCN$

Cyantrimethylsilan (**14**) addiert leicht an Carbonylgruppen²⁶⁾ und auch an Isocyanate²⁷⁾. Wir konnten durch Umsetzen von **1** mit **14** als klare Flüssigkeit (Trifluormethylimino)(trimethylsiloxy)acetonitril (**15**) erhalten und durch spektroskopischen Befund andere denkbare Konstitutionen ausschließen²⁸⁾, z. B. die des (Trifluormethyl)-(trimethylsilyl)carbamoylcyanids, obgleich **15** mit Chlorwasserstoff quantitativ unter Spaltung der Si–O-Bindung in (Trifluormethyl)carbamoylcyanid (**16**) übergeht.

Läßt man **1** und **14** im Molverhältnis 2:1 bei 50°C im Autoklaven reagieren, so erhält man neben wenig **15** eine gelbliche, stark hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, deren Analysenwerte der 2:1-Addition entsprechen. Von mehreren denkbaren Konstitutionen lassen sich wiederum an Hand der spektroskopischen Daten einige ausschließen²⁸⁾. Ob **17** oder **17a** vorliegt, konnte schließlich durch vorsichtigen chemischen Abbau zu Gunsten des 1,3-Bis(trifluormethyl)-5-(trimethylsilylimino)-2,4-imidazolidindions (**17**) entschieden werden, was gleichzeitig bedeutet, daß **14** in seiner Isonitrilform addiert wurde.



Mit Chlorwasserstoff bzw. Methanol reagiert **17** in CFCl_3 als Lösungsmittel bei Raumtemperatur unter Bildung von Chlortrimethylsilan bzw. Methoxytrimethylsilan und 5-Imino-1,3-bis(trifluormethyl)-2,4-imidazolidindion (**18**) (76% Ausb.). Setzt man dagegen Chlorwasserstoff, Wasser und **17** im Molverhältnis 2:1:1 in CFCl_3 bei 75°C um, so erhält man mit 76% Ausbeute 1,3-Bis(trifluormethyl)imidazolidintrion (**19**). Bei der Reaktion von Chlorwasserstoff und Wasser mit **17** im Molverhältnis 3:1:1 konnten wir schließlich neben Phosgen, Hexamethyldisiloxan und Ammoniumchlorid mit 69% Ausbeute das aus der Ringspaltung stammende *N,N'*-Bis(trifluormethyl)-oxamid (**20**) isolieren und an Hand der Literaturdaten¹⁶⁾ identifizieren.

Herrn Dr. W. Lidy danken wir für anregende Diskussionen sowie Herrn Dr. R. Geist für die Aufnahme und Interpretation der Massenspektren. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie stellten Sachmittel, die BASF AG und die Kali-Chemie AG Chemikalien dankenswerterweise zur Verfügung.

Experimenteller Teil

¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren: C-60 HL, Japan Electron Optics Lab. Co. Ltd., interner Standard TMS bzw. CFCl_3 . – IR-Spektren: Perkin Elmer 457. – Massenspektren: CH 7 Varian MAT. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

Azidotrimethylsilan wurde nach Lit.²⁹⁾ erhalten.

Trifluoracetylchlorid konnte nach Lit.³⁰⁾ dargestellt werden. Der größte Teil des dabei mitentstehenden Chlorwasserstoffs konnte durch Sieden unter Rückfluß über einen auf -60°C gekühlten Kolonnenkopf entfernt werden. Letzte Spuren wurden dadurch beseitigt, daß das Roh-Trifluoracetylchlorid in eine Falle auf Triethylamin kondensiert und danach bei -78°C i. Vak. in eine auf -196°C gekühlte Falle abgepumpt wurde.

Cyantrimethylsilan erhielt man nach Lit.³¹⁾ durch Einleiten von Chlortrimethylsilan in eine LiCl/KCl-Schmelze, in der sich Kaliumcyanid befand.

Trifluormethylisocyanat (**1**): In einen durch flüssige Luft gekühlten 300-ml-V 4 A-Stahlautoklaven werden zu 57.7 g (0.5 mol) Azidotrimethylsilan 66.0 g (0.5 mol) Trifluoracetylchlorid kondensiert. Nach Auftauen des Autoklaven wird noch 2 h bei Raumtemp. gerührt. Danach erwärmt man den Autoklaveneinhalt vorsichtig ohne zu Rühren auf 60°C und beläßt ihn bei dieser Temp. 12 h. Nach Abpumpen des Stickstoffs werden die restlichen flüchtigen Produkte in eine Falle gezogen und einer Tieftemperaturdestillation unterworfen. Man erhält 41.6 g (75%) **1**, Sdp. –32°C.

(*Trifluormethyl*)amin (**2**): In einen mit flüssiger Luft gekühlten 50-ml-Fingerautoklaven werden auf ein Gemisch aus 3.7 g (20 mmol) **6** und 10 ml Trichlorfluormethan 1.5 g (41 mmol) Chlorwasserstoff kondensiert. Die Reaktionsmischung läßt man unter Rühren auf –24°C kommen und beläßt sie 48 h bei dieser Temperatur. Danach werden die flüchtigen Bestandteile bei –78°C i. Ölpumpenvak. abgepumpt. 4.0 g (50 mmol) Pyridin kondensiert man auf das entstandene Hydrochlorid **8**, erwärmt auf –20°C und pumpt i. Hochvak. überschüssiges Pyridin und **2** in eine Kühlfalle (–196°C) ab. Man erhält 1.5 g (90%) **2**, gelöst in 2.3 g Pyridin, Schmp. –21°C.

IR (Gas): ν_{as} NH 3490 st, ν_{sym} NH 3410 st, δ NH 1620 st, ν CN 1370 sst, sh, ν CF 1320 sst, ν CF 1125 sst, ν CF 1060 sst, sh, ν CF 1050 st, 881 st, 810 ss, 705 st, 690 st, 645 s, 575 st, 565 st, 405 cm^{–1} st. – ¹H-NMR (in Triethylamin, TMS ext.): δ = 6.64 (q, J = 10.6 Hz, NH). – ¹⁹F-NMR (Pyridin, CFCl₃ ext.): δ = +49.9 (t, J = 10.4 Hz, CF₃). – MS (70 eV): m/e = 85 (82%, M⁺), 69 (59), 66 (91), 65 (25), 64 (5), 50 (4), 46 (100).

(*Trifluormethyl*)carbamoylfluorid (**3**): In einen mit flüssiger Luft gekühlten 50-ml-Fingerautoklaven werden auf 1.8 g (0.1 mol) Wasser und 10 ml Trichlorfluormethan 11 g (0.1 mol) **1** kondensiert. Die Reaktionsmischung wird auf –20°C erwärmt und 1 h bei dieser Temp. belassen. Die flüchtigen Bestandteile – Lösungsmittel und Kohlendioxid – pumpt man ab. Der Rückstand besteht aus **3** und **4**, welche durch IR- und NMR-Spektrenvergleich^{9,11)} identifiziert werden.

N,N'-Bis(trifluormethyl)harnstoff (**5**): In einen mit flüssiger Luft gekühlten 50-ml-Fingerautoklaven werden auf 21 g (160 mmol) Nickelchlorid, wasserfrei, zuerst 0.14 g (7.8 mmol) Wasser und dann 1.1 g (0.1 mol) **1** kondensiert. Der Autoklaveneinhalt wird 24 h auf 200°C erhitzt. Überschüssiges **1** wird abgepumpt. Den festen Rückstand sublimiert man bei 0.1 Torr/100°C. Es werden geringe Mengen an **5** erhalten. IR- und NMR-Spektren stimmen mit der Literatur überein¹⁶⁾.

(*Trifluormethyl*)carbaminsäure-*tert*-butylester (**6**): In einen mit flüssiger Luft gekühlten 50-ml-Fingerautoklaven werden auf ein Gemisch aus 2.1 g (30 mmol) *tert*-Butylalkohol und 10 ml Trichlorfluormethan 3.3 g (30 mmol) **1** kondensiert. Man läßt unter Rühren auf Raumtemp. kommen. Das Lösungsmittel wird i. Hochvak. abgepumpt und der Rückstand bei 0.1 Torr/25°C sublimiert. Ausb. 4.5 g (81%), Schmp. 54°C.

IR (KBr): ν NH 3270 st, ν CH₃ 3000 s, C=O 1715 sst, δ NH 1525 sst, 1456 s, ν C(CH₃)₃ 1398 st, δ C(CH₃)₃ 1375 sst, ν CF 1259 sst, ν CF 1146 sst, ν CF 1078 sst, 1035 s, 928 st, 850 s, 798 st, 788 st, 719 s, 668 st, 618 st, 470 s, 380 ss, 332 cm^{–1} s. – ¹H-NMR (CH₂Cl₂, TMS ext.): δ = 1.91 (s, CH₃), δ = 7.75 (s, unaufgelöst, NH). – ¹⁹F-NMR (CFCl₃, CFCl₃ innerer Standard): δ = +57.28 (d, J = 3.2 Hz, CF₃). – MS (70 eV): m/e = 170 (2%, M⁺ – CH₃), 150 (3), 112 (2), 92 (26), 69 (14), 65 (7), 59 (96), 57 (100), 44 (15), 43 (12), 41 (53), 39 (15), 31 (10).

C₆H₁₀F₃NO₂ (185.1) Ber. C 38.92 H 5.44 F 30.78 N 7.56

Gef. C 39.01 H 5.38 F 30.30 N 7.52

(*Trifluormethyl*)carbaminsäure-methylester (**7**): Reaktionsführung wie bei **6**; 5.5 g (50 mmol) **1** und 1.6 g (50 mmol) Methanol ergeben nach Sublimation bei 0.1 Torr/25°C 5.6 g (90%) **7**, Schmp. 58°C.

IR (KBr): ν_{NH} 3270 st, ν_{CH_3} 3058 ss, $\text{C}=\text{O}$ 1724 sst, δ_{NH} 1545 sst, ν_{CO} 1272 sst, ν_{CF} 1175 sst, ν_{CF} 1088 sst, 966 st, 898 st, 788 st, 760 st, 692 st, 615 st, 400 st, 310 cm^{-1} s. — $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2 , TMS ext.): $\delta = 4.18$ (s, CH_3), 7.92 (s, unaufgelöst, NH). — $^{19}\text{F-NMR}$ (CH_2Cl_2 , CFCl_3 ext.): $\delta = +57.7$ (d, $J = 3.5$ Hz, CF_3). — MS (70 eV): $m/e = 143$ (23%, M^+), 123 (10), 115 (6), 114 (19), 112 (39), 98 (22), 95 (2), 92 (33), 86 (20), 80 (26), 78 (4), 69 (100), 59 (64), 46 (18), 44 (13), 31 (46).

$\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3\text{NO}_2$ (143.0) Ber. C 25.19 H 2.81 F 39.83 N 9.70

Gef. C 25.20 H 2.84 F 39.80 N 9.76

N-(Trifluormethyl)harnstoff (**9**): In einen mit flüssiger Luft gekühlten 50-ml-Fingerautoklaven werden auf ein Gemisch aus 4.4 g (40 mmol) **1** und 20 ml Trichlorfluormethan 0.5 g (30 mmol) Ammoniak kondensiert. Der Autoklaveninhalt wird unter Rühren zuerst auf -78°C und dann auf 0°C erwärmt und bei jeder Temp. jeweils 1 h belassen. Alle flüchtigen Bestandteile werden abgepumpt und der Rückstand bei 0.1 Torr/ 35°C sublimiert. Ausb. 1.7 g (45%, bezogen auf Ammoniak), Schmp. 101°C .

IR (KBr): ν_{NH} 3450 st, sh, ν_{NH} 3323 st, ν_{NH} 3080 s, $\text{C}=\text{O}$ 1740 sst, sh, $\text{C}=\text{O}$ 1684 sst, δ_{NH} 1609 st, sh, δ_{NH} 1545 sst, 1410 ss, ν_{CF} 1280 sst, ν_{CF} 1190 sst, sh, ν_{CF} 1150 sst, 1041 s, 900 st, 781 s, 749 s, 689 ss, 652 s, 642 s, 610 s, 538 s, 425 cm^{-1} s. — $^1\text{H-NMR}$ (Acetonitril, TMS ext.): $\delta = 8.6$ (s, unaufgelöst NH), 6.9 (s, unaufgelöst, NH_2). — $^{19}\text{F-NMR}$ (Acetonitril, CFCl_3 ext.): $\delta = 57.06$ (d, $J = 3.6$ Hz, CF_3). — MS (70 eV): $m/e = 128$ (26%, M^+), 112 (2), 108 (10), 92 (8), 85 (3), 69 (30), 66 (22), 46 (9), 45 (3), 44 (100), 43 (2).

$\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3\text{N}_2\text{O}$ (128.0) Ber. C 18.75 H 2.36 F 21.88 N 44.51

Gef. C 18.20 H 3.00 F 21.90 N 44.61

(Trifluormethyl)iminoschwefeldifluorid (**10**): In einen mit flüssiger Luft gekühlten 50-ml-Fingerautoklaven werden auf die Lösung von 0.5 g (4.5 mmol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan in 10 ml Benzol p. a. 11 g (0.1 mol) **1** und 10.8 g (0.1 mol) Schwefeltetrafluorid kondensiert. Den Autoklaveninhalt läßt man 12 h bei 100°C reagieren. Nach Abpumpen des Fluorophogens bei -78°C i. Vak. unterwirft man den Rückstand einer Tieftemperaturdestillation über eine Spaltrohrkolonne. Ausb. 7.6 g (50%), Sdp. -6°C . Spektroskopische Daten stimmen mit denen in der Literatur überein²¹.

(Trifluormethyl)iminoschwefeloxiddifluorid (**11**): In einen mit flüssiger Luft gekühlten 50-ml-Fingerautoklaven werden auf die Lösung von 0.5 g (4.5 mmol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan in 10 ml Benzol p. a. 4.6 g (41 mmol) **1** und 8.7 g (70 mmol) Schwefeloxiddifluorid kondensiert. Man erhitzt 48 h auf 250°C . Durch Fraktionierung i. Hochvak. kann das entstandene Fluorophosgen abgetrennt werden und **11** infrarotspektroskopisch nachgewiesen werden. Das IR stimmt mit dem in der Literatur überein²².

N,N'-Bis(trifluormethyl)-*N,N'*-hydrazindicarbonyldifluorid (**13**): In einer Glasampulle werden auf 4.4 g (26 mmol) Xenondifluorid 6.0 g (54 mmol) **1** kondensiert. Die Ampulle schmilzt man ab und schüttelt sie 24 h bei 15°C . Die Reaktionsmischung wird i. Vak. aus der Ampulle in eine Kühlfalle gezogen. Durch fraktioniertes Umkondensieren kann das entstandene Xenon von **13** abgetrennt werden. Ausb. 5.1 g (77%) **13**, Sdp. 69°C . — IR, MS, $^{19}\text{F-NMR}$ stimmen mit der Literatur überein²³.

(Trifluormethylimino) (trimethylsilyloxy)acetonitril (**15**): In einen mit flüssiger Luft gekühlten 50-ml-Fingerautoklaven werden auf 9.9 g (0.1 mol) **14** 11 g (0.1 mol) **1** kondensiert. Man läßt unter Rühren 15 h bei Raumtemp. reagieren. Das flüssige Reaktionsprodukt wird über eine Spaltrohrkolonne destilliert. Ausb. 14.7 g (70%), Sdp. $33^\circ\text{C}/8$ Torr.

IR (Film): ν_{CH_3} 2960 ss, ν_{CN} 2240 s, 1795 ss, 1745 s, ν_{CN} 1650 sst, 1530 ss, δ_{CH_3} 1369 st, ν_{CF} 1262 sst, sh, ν_{CF} 1222 sst, ν_{CF} 1185 sst, sh, $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{Si}}$ 1161 sst, 1060 st, 961 sst, 855 sst, 770 s, sh, 751 s, sh, 703 ss, 645 ss, 502 ss, 403 cm^{-1} ss. — $^1\text{H-NMR}$ (TMS ext.): $\delta = 0.55$ (s, CH_3).

— ^{19}F -NMR (CFCl_3 ext.): $\delta = +56.2$ (s, CF_3). — MS (70 eV): $m/e = 195$ (6%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 111 (15), 99 (11), 92 (18), 84 (55), 77 (100), 69 (26), 54 (10), 47 (18), 43 (16).

$\text{C}_6\text{H}_9\text{F}_3\text{NOSi}$ (210.2) Ber. C 34.28 H 4.32 F 27.1 N 13.33
Gef. C 34.50 H 4.51 F 26.8 N 13.36

(*Trifluormethyl*)*carbamoyl*cyanid (**16**): In einen mit flüssiger Luft gekühlten 50-ml-Fingerautoklaven werden auf 21.0 g (0.1 mol) **15** 3.6 g (0.1 mol) Chlorwasserstoff kondensiert. Die Reaktionsmischung wird 10 h bei Raumtemp. gerührt und danach über eine Spaltrohrkolonne destilliert. Ausb. 12.4 g (90%), Sdp. $41^\circ\text{C}/3$ Torr.

IR (Film): ν_{NH} 3270 st, 3145 s, ν_{NH} 3060 st, 2970 s, 2730 s, ν_{CN} 2258 s, $\text{C}=\text{O}$ 1735 sst, δ_{NH} 1539 sst, ν_{CF} 1240 sst, sh, ν_{CF} 1185 sst, 945 st, 903 st, 745 ss, 702 st, 610 ss, 428 cm^{-1} ss. — ^1H -NMR (TMS ext.): $\delta = 9.4$ (s, NH). — ^{19}F -NMR (CFCl_3 ext.): $\delta = +59.4$ (d bei -5°C , $J = 4$ Hz, CF_3). — MS (70 eV): $m/e = 138$ (12%, M^+), 118 (4), 111 (93), 92 (83), 69 (96), 64 (13), 54 (48), 50 (10), 47 (48), 45 (6), 44 (9), 42 (4), 31 (9), 27 (100).

$\text{C}_3\text{HF}_3\text{N}_2\text{O}$ (138.0) Ber. C 26.10 H 0.73 F 41.29 N 20.29
Gef. C 26.29 H 0.98 F 40.90 N 20.12

1,3-Bis(trifluormethyl)-5-(trimethylsilylimino)-2,4-imidazolidindion (**17**): In einen mit flüssiger Luft gekühlten 50-ml-Fingerautoklaven werden auf 4.9 g (50 mmol) **14** 11 g (100 mmol) **1** kondensiert. Man erwärmt den Autoklaveninhalt nach dem Auftauen 12 h auf 50°C und destilliert über eine Spaltrohrkolonne. Ausb. 5.6 g (35%, bezogen auf **14**), Sdp. $42^\circ\text{C}/0.75$ Torr.

IR (Film): ν_{CH_3} 2957 s, ν_{CH_3} 2910 ss, ν_{CH_3} 2850 ss, sh, 1830 st, sh, $\text{C}=\text{O}$ 1795 sst, sh, $\text{C}=\text{O}$ 1769 sst, $\text{C}=\text{O}$ 1745 sst, sh, 1691 ss, 1670 ss, δ_{CH_3} 1360 sst, 1340 sst, sh, ν_{CF} 1290 sst, ν_{CF} 1257 st, 1190 sst, 1102 ss, 971 sst, 872 sst, sh, 858 sst, 780 s, sh, 768 s, 739 s, 675 sst, 631 s, 579 ss, 540 ss, 470 ss, 435 ss, 390 cm^{-1} s. — ^1H -NMR (TMS ext): $\delta = 0.55$ (s, CH_3). — ^{19}F -NMR (CFCl_3 ext.): $\delta = +58.1$ (s, CF_3), 58.5 (s, CF_3). — MS (70 eV): $m/e = 308$ (47%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 195 (25), 99 (27), 92 (74), 77 (100), 73 (11), 69 (10), 47 (8).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{Si}$ (321.2) Ber. C 29.91 H 2.82 F 35.5 N 13.08
Gef. C 29.30 H 2.70 F 36.1 N 13.58

5-Imino-1,3-bis(trifluormethyl)-2,4-imidazolidindion (**18**): In einen mit flüssiger Luft gekühlten 50-ml-Fingerautoklaven werden auf eine Mischung von 3.2 g (10 mmol) **17** und 10 ml Trichlorfluormethan 0.7 g (19 mmol) Chlorwasserstoff kondensiert. Nach dem unter Rühren erfolgten Auftauen wird noch 1 h auf 80°C erwärmt. Lösungsmittel und Trimethylchloresilan werden i. Vak. abgepumpt, und der Rückstand wird bei 0.1 Torr/ 50°C sublimiert. Ausb. 1.9 g (76%), Schmp. 79°C .

IR (KBr): 3482 s, ν_{NH} 3320 st, sh, ν_{NH} 3290 st, 1840 st, $\text{C}=\text{O}$ 1790 sst, 1750 st, ν_{CN} 1699 sst, 1648 s, 1597 s, 1448 st, sh, 1412 sst, sh, 1370 sst, ν_{CF} 1299 sst, ν_{CF} 1283 sst, ν_{CF} 1262 sst, ν_{CF} 1222 sst, ν_{CF} 1180 sst, 1122 sst, 1100 sst, 969 sst, 925 st, 862 st, 801 st, 777 st, 758 st, 750 st, sh, 688 sst, 645 st, 618 ss, 609 ss, 480 ss, 393 ss, 382 s, 333 cm^{-1} ss. — ^1H -NMR (Acetonitril, TMS ext.): $\delta = 8.3$ (s, NH). — ^{19}F -NMR (Acetonitril, CFCl_3 ext.): $\delta = +58.9$ (s, CF_3), +58.1 (s, CF_3). — MS (70 eV): $m/e = 249$ (21%, M^+), 138 (4), 111 (26), 110 (63), 92 (30), 91 (17), 69 (100), 47 (12).

$\text{C}_5\text{H}_1\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_2$ (249.0) Ber. C 24.11 H 0.41 F 45.76 N 16.87
Gef. C 24.40 H 0.68 F 45.00 N 17.01

1,3-Bis(trifluormethyl)imidazolidintrion (**19**): In einen mit flüssiger Luft gekühlten 50-ml-Fingerautoklaven werden auf eine Mischung von 3.2 g (10 mmol) **17** und 10 ml Trichlorfluormethan 0.2 g (11 mmol) Wasser und 0.7 g (20 mmol) Chlorwasserstoff kondensiert. Der Autoklaveninhalt wird 2 h auf 75°C erwärmt, die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. abgezogen und der Rückstand wird bei 0.1 Torr/ 75°C sublimiert. Ausb. 1.8 g (72%), Schmp. 89°C .

IR (KBr): $\text{C}=\text{O}$ 1802 sst, 1681 ss, 1525 st, sh, 1505 st, sh, 1365 sst, 1300 sst, ν_{CF} 1180 sst, ν_{CF} 1111 st, 965 st, 865 s, 755 st, sh, 748 st, 660 st, 631 st, 600 s, 455 st, 390 st, 375 st, sh, 331 s. — ^{19}F -NMR

(Acetonitril, CFCl_3 ext.): $\delta = +59.06$ (s, CF_3). — MS (70 eV): $m/e = 250$ (9%, M^+), 139 (40), 111 (43), 92 (31), 70 (9), 69 (100), 64 (2), 50 (2), 47 (9), 45 (2), 44 (2), 42 (4).

$\text{C}_5\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_3$ (250.0) Ber. C 24.01 F 45.58 N 11.20 Gef. C 24.13 F 45.70 N 11.23

N,N'-Bis(trifluormethyl)oxamid (**20**): Man tropft zu 3.2 g (10 mmol) **17** und 10 ml Trichlorfluormethan 10 ml 2 N HCl, erhitzt anschließend 2 h unter Rückfluß (Rückflußkühler mit einer durch flüssige Luft gekühlten Falle verbunden), pumpt die flüchtigen Bestandteile i. Vak. ab und sublimiert bei 0.1 Torr/85°C. Ausb. 1.5 g (67%), Schmp. 125°C. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein¹⁶⁾.

Literatur

- ¹⁾ D. A. Barr und R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. **1955**, 1881; **1956**, 3416.
- ²⁾ J. A. Young, W. S. Durrell und R. D. Dresdner, J. Am. Chem. Soc. **81**, 1587 (1959).
- ³⁾ W. J. Chambers, C. W. Tullock und D. D. Coffman, J. Am. Chem. Soc. **84**, 2337 (1962).
- ⁴⁾ E. I. du Pont de Nemours (Erf. F. S. Fawcett und W. C. Smith), US-Pat. 3.118.923 (26. Juli 1960) [Chem. Abstr. **60**, P 9148 f. (1964)].
- ⁵⁾ J. A. Young und W. S. Durrell, J. Am. Chem. Soc. **82**, 4553 (1960).
- ⁶⁾ Bayer AG (Erf. E. Klauke und H. Holtschmidt), D. B. P. 1.294.369 (11. Mai 1966) [Chem. Abstr. **71**, P 12527 f. (1969)].
- ⁷⁾ W. Hückel, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl. **1946**, 36.
- ⁸⁾ R. E. Banks und R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. **1956**, 3428.
- ⁹⁾ N. N. Yarovenko, S. P. Motornyi, L. I. Kirenskaya und A. S. Basil'eva, Zh. Obshch. Khim. **27**, 2243 (1957) [Chem. Abstr. **52**, 8052 b (1958)].
- ¹⁰⁾ W. Lidy und W. Sundermeyer, Chem. Ber. **109**, 1491 (1976).
- ¹¹⁾ G. H. Sprenger, K. J. Wright und J. M. Shreeve, Inorg. Chem. **12**, 2890 (1973).
- ¹²⁾ Velsicol Chem. Corp. (Erf. S. B. Richter), US-Pat. 3.639.454 (17. Juli 1968) [Chem. Abstr. **76**, P 85566 f. (1972)].
- ¹³⁾ Velsicol Chem. Corp. (Erf. J. Krenzer), US-Pat. 3.872.298 (23. Febr. 1968) [Chem. Abstr. **83**, P 58831 b (1975)].
- ¹⁴⁾ Velsicol Chem. Corp. (Erf. S. B. Richter), US-Pat. 3.880.926 (17. Juli 1968) [Chem. Abstr. **83**, P 27580 q (1975)].
- ¹⁵⁾ Velsicol Chem. Corp. (Erf. S. B. Richter), US-Pat. 3.895.061 (17. Juli 1968) [Chem. Abstr. **83**, P 114030 d (1975)].
- ¹⁶⁾ P. J. Ogden, J. Chem. Soc. C **1967**, 2302.
- ¹⁷⁾ G. Klöter, W. Lutz, K. Seppelt und W. Sundermeyer, Angew. Chem. **89**, 754 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 707 (1977).
- ¹⁸⁾ G. Klöter und K. Seppelt, J. Am. Chem. Soc. **101**, 347 (1979).
- ¹⁹⁾ J. L. Knunyants, R. A. Davydow und S. A. Khoklova, Zh. Vses. Khim. Ova. **22**, 106 (1977) [Chem. Abstr. **86**, 189160 s (1977)].
- ²⁰⁾ R. L. Dannley, D. Yamashero und R. B. Taborsky, J. Org. Chem. **24**, 1706 (1959).
- ²¹⁾ W. C. Smith, C. W. Tullock, R. D. Smith und V. A. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc. **82**, 551 (1960).
- ²²⁾ M. Lustig und J. K. Ruff, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **3**, 531 (1967).
- ²³⁾ M. Eisenberg und D. D. DesMarteau, Inorg. Nucl. Chem. **6**, 29 (1970).
- ²⁴⁾ R. Le Bond und D. D. DesMarteau, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 555.
- ²⁵⁾ G. H. Sprenger und J. M. Shreeve, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1770 (1974).
- ²⁶⁾ W. Lidy und W. Sundermeyer, Chem. Ber. **106**, 587 (1973); Tetrahedron Lett. **1973**, 1449.
- ²⁷⁾ I. Ojima und S. I. Inaba, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 826.
- ²⁸⁾ Dissertation W. Lutz, Univ. Heidelberg 1978.
- ²⁹⁾ S. S. Washburne und W. R. Peterson, J. Organomet. Chem. **33**, 153 (1971).
- ³⁰⁾ BASF AG (Erf. R. Platz und C. Palm), D. B. P. 1.285.999 (15. Mai 1964) [Chem. Abstr. **70**, 67663 g (1969)].
- ³¹⁾ W. Sundermeyer, Z. Anorg. Allg. Chem. **313**, 290 (1962).