

Received: May 28, 1983; accepted: July 26, 1983

TRIFLUORMETHYLISOCYANID. EINE NEUE SYNTHESE [1]

DIETER LENTZ

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien
Universität Berlin, Fabeckstraße 34-36, 1000 Berlin 33 (B.R.D.)

SUMMARY

A new high yield synthesis of trifluoromethylisocyanide, that was till now difficult to prepare, is described. The compound is characterized by its infrared, Raman, ^{19}F - NMR and mass spectra.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine neue einfache Synthese des bisher nur schwer zugänglichen Trifluormethylisocyanids wird beschrieben. Die Verbindung wurde anhand ihres IR-, Raman-, ^{19}F - NMR- und Massenspektrums charakterisiert.

EINLEITUNG

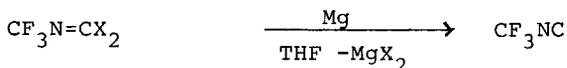
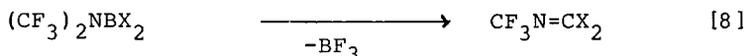
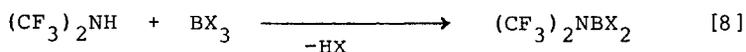
Obwohl Isocyanide bereits im vorigen Jahrhundert erstmals synthetisiert wurden und ihre Chemie gut untersucht ist [2], wurden bisher nur Trifluormethylisocyanid [3] und Pentafluorphenylisocyanid [4] als bisher einzige perfluorierete Isocyanide synthetisiert. Die in der Literatur veröffentlichten Wege zur Darstellung von CF_3NC liefern dieses jedoch nur in niedriger Ausbeute und meist in Gegenwart schwer abtrennbarer Verunreinigungen.

Trifluormethylisocyanid wurde 1967 erstmals von Makarov et al. beschrieben [3]. Die weiteren publizierten Synthesemethoden [5,6] bringen keine Vorteile, da das gebildete Trifluormethylisocyanid mit COF_2 bzw. Ethylfluorid verunreinigt ist.

Auf Grund der hohen Tendenz zur Polymerisation [5] ist eine möglichst schonende Synthese erforderlich. Das dem Trifluormethylisocyanid zugrundeliegende Amin, Trifluormethylamin, ist instabil [7], so daß eine Ugi Synthese, Dehydratisierung von N-Trifluormethylformamid, wenig aussichtsreich erscheint, zumal die Dehydratisierung von N-Pentafluorphenylformamid nur unter drastischen Bedingungen möglich ist [4]. Erfolgversprechender ist die Dehalogenierung von N-Trifluormethylcarbimid-dihalogeniden, die aus N-Trifluormethylcarbimid-difluorid leicht zugänglich sind [8,9].

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Trifluormethylisocyanid ist gemäß folgender Reaktionsgleichungen leicht darstellbar.



X = Cl, Br

Der Vorteil dieser Methode liegt vor allem darin, daß alle Syntheseschritte mit hoher Ausbeute verlaufen und zu sehr reinen Produkten führen. Die Reduktion des Isocyanid-dihalogenids mit Magnesium verläuft vermutlich über eine α -halogenierte Grignard-Verbindung und scheint eine allgemein verwendbare Methode zu sein, da auch die Reduktion von N-Pentafluorphenylcarbimid-dichlorid zum entsprechenden Isocyanid führt [10].

Trifluormethylisocyanid ist ein farbloses Gas, Sdp. extrapoliert - 80°C, das bei Drucken größer 250 mbar oder in konzentrierten Lösungen polymerisiert. Es muß daher entweder bei niedrigem Druck oder besser in einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Gefäß aufbewahrt werden. Diese Zersetzung wird besonders im ^{19}F -NMR-Spektrum der Verbindung deutlich, das bereits bei -80°C neben dem breiten Signal des Trifluormethylisocyanids Signale der Zersetzungsprodukte zeigt. Beim Erwärmen auf 10°C nehmen die Signale der Zersetzungsprodukte rasch zu, während das schwächer werdende Signal des Trifluormethylisocyanids in ein 1:1:1 Triplett ($\delta = -52$ ppm, $J_{14\text{N}-19\text{F}} = 15.5$ Hz) aufgespaltet. Die Daten stimmen mit den Literaturwerten überein [11].

TABELLE 1

IR- und Raman-Spektrum von Trifluormethylisocyanid, beobachtete Wellenzahlen in cm^{-1} . + Die Zuordnung dieser Banden ist durch starke Kopplung nicht eindeutig [13].

			IR	Ra
ν_1	$\nu_{\text{N=C}}$	A_1	2133 (s)	2137 (br,m)
ν_2	$\nu_{\text{C-F}}$	E	1219 (vs) 1209 (vs)	-
ν_3	$\nu_{\text{C-F}}$	A_1	1245 (vs) 1238 (vs)	1240 (br,vw)
ν_4	$\nu_{\text{CF}_3^+}$	A_1	847 (vw) 837 (vw)	839 (vs)
ν_5	ν_{CF_3}	E	618 (w)	-
ν_6	CF_3 rock	E	458 (vw)	-
ν_7	C-N^+	A_1	550 (vw)	551 (w)
ν_8	C-N C	E		145 (s)

Die Aufnahme eines Raman-Spektrums war aufgrund der Instabilität der Verbindung nur in der Gasphase bei einem Druck von 250 mbar möglich. Wegen des niedrigen Drucks sind die Banden sehr schwach, so daß auf eine Depolarisationsgradmessung verzichtet wurde. Das IR-Spektrum zeigt in Übereinstimmung mit der Literatur [11] die N=C-Valenzschwingung bei 2133 cm^{-1} . Die Bande weist eine Feinaufspaltung von 6 cm^{-1} auf. Von den beiden C-F-Valenzschwingungen sollte die Symmetrische im Raman-Spektrum intensiver sein. Somit muß wie auch im Trifluoracetonitril [12] die Bande bei höheren Wellenzahlen (1240 cm^{-1}) der symmetrischen C-F-Valenzschwingung zugeordnet werden. Aufgrund von Kraftkonstantenrechnungen, die im Rahmen einer Untersuchung des Moleküls mit Elektronenbeugung und Mikrowellenspektren durchgeführt wurde [13], wird die Bande bei 618 cm^{-1} (ν_5) der asymmetrischen C-F-Deformationsschwingung und die bei 458 cm^{-1} (ν_6) der CF_3 -rock-Schwingung zugeordnet. Diese Zuordnung und die Zuordnung der C-F-Valenzschwingungen unterscheidet sich von den Literaturangaben [11]. Bei der Bande bei 763 cm^{-1} handelt es sich um eine Oberschwingung ($\nu_5 + \nu_6$).

TABELLE 2

Massenspektren von Trifluormethylisocyanid und Trifluoracetonitril. Anregungsenergie 70 eV.

Ion	m/z	CF_3NC	CF_3CN
		%bp	%bp
M^+	95	53,9	4,3
M-F^+	76	38,5	43,5
CF_3^+	69	100,0	100,0
CF_2N^+	64	0,4	0,1
C_2F_2^+	62	0,1	0,1
C_2FN^+	57	0,8	0,9
CF_2^+	50	16,2	20,0
C_2F^+	43	0,8	1,0
C_2N^+	38	2,7	3,0
CF^+	31	10,4	7,0
CN^+	26	2,3	3,5

Das Massenspektrum von Trifluormethylisocyanid unterscheidet sich deutlich von dem des Trifluoracetonitrils, insbesondere durch eine wesentlich höhere relative Intensität des Molekülions. Dies läßt eine höhere Stabilität des Trifluormethylradikalkations erwarten, was noch Gegenstand weiterführender Untersuchungen ist [14].

ERLÄUTERUNG

Die neue Synthesemethode für Trifluormethylisocyanid erlaubt es, dieses reaktive Molekül in größeren Mengen und in hoher Reinheit zu erhalten, so daß weitergehende Untersuchungen bezüglich seiner Reaktivität und Struktur nun möglich sind.

EXPERIMENTELLER TEIL

^{19}F -NMR-Spektren: EM 360 L der Fa. Varian; Raman-Spektrum: Cary 82, Kryptonlaser der Fa. Spectra-Physics, 488 nm, 250 mW; IR-Spektrum: IR 12 der Fa. Beckman; Massenspektren: Varian MAT CH 5 DF, 70 eV Anregungsenergie. Sämtliche benötigten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch getrocknet. Zur Handhabung gasförmiger und leicht flüchtiger Verbindungen wurde eine herkömmliche Glas- bzw. Metallvakuumapparatur benutzt. Perfluor-azapropen [15], Bis-trifluormethylamin [9], N-Trifluormethylcarbimid-dichlorid [9] und Trifluoracetonitril [16] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

N-Trifluormethylcarbimid-dibromid $\text{CF}_3\text{N}=\text{CBr}_2$ [8]

55,7 g (0,364 mol) Bis-trifluormethylamin, 85 g CF_2Cl_2 (Freon 12) und 94,6 g (0,378 mol) Bortribromid werden in einen 300 ml Edelstahlautoklaven kondensiert. Der Autoklav wird 16 h auf 100°C erhitzt. Vakuumdestillation (10^{-1} mbar) der Produkte in eine mit Trockeneis Methanol gekühlte Falle ergibt 81 g (93% d. Th.) $\text{CF}_3\text{N}=\text{CBr}_2$, das für präparative Zwecke rein genug ist.

Trifluormethylisocyanid CF_3NC

(a) 12 g Magnesium und 125 ml THF werden in einen 250 ml Einhalskolben gefüllt. Der Kolben wird mit einer Glasvakuumapparatur verbunden. Nach Kühlen mit Methanol - CO_2 wird der Kolben evakuiert. Hierzu werden 25.5 g (100 mmol) CF_3NCBr_2 in 5 g Portionen kondensiert. Nach jeder Zugabe wird der Kolben langsam erwärmt, bei ca. -20°C beginnt eine heftige Gasentwicklung und der Druck in der Apparatur steigt langsam an. Das Produkt wird in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle kondensiert, wobei heftiges Schäumen der Reaktionsmischung zu beobachten ist. Die Reaktionsmischung verfärbt sich im Laufe der Reaktion tief braun. Nach beendeter Reaktion (keine Gasentwicklung bei Raumtemperatur) wird erneut 5 g CF_3NCBr_2 zukondensiert und der Vorgang wiederholt. Das so erhaltene Trifluormethylisocyanid enthält noch große Mengen THF und muß durch Vakuumdestillation über ein Kühlfallensystem gereinigt werden. Trifluormethylisocyanid sammelt sich in der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle, während THF in einer auf -120°C gekühlten Falle zurückbleibt. Ausbeute 6.55 - 8.55 g, 70 - 90% d. Th.

(b) 12.1 g (0,5 mol) Magnesium werden in einem 250 ml Zweihalskolben mit 125 ml THF versetzt. Der Kolben wird mit einem Rückflußkühler, der mit einem Kryomaten auf -60°C gekühlt wird, und einem Tropftrichter mit 35 g (0,223 mol) CF_3NCCl_2 in 60 ml THF versehen. Der Rückflußkühler wird mit zwei mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfällen verbunden. Die Apparatur wird mit einer Wasserstrahlpumpe auf 150 mbar evakuiert. Unter magnetischem Rühren wird das Isocyanidchlorid langsam zugetropft. Nach einigen Minuten setzt die Reaktion unter Gasentwicklung und Braunfärbung der Reaktionsmischung ein. Nun wird der Kolben auf -30 bis -20°C gekühlt und das Vakuum auf 40 mbar verbessert. Das Produkt sammelt sich in der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle. Vakuumdestillation (10^{-1} mbar) über ein Kühlfallensystem (-130°C , fl. N_2) ergibt 13,5 - 17g, 65 - 80% d. Th. Trifluormethylisocyanid in der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle.

Trifluormethylisocyanid ist ein farbloses Gas, das bei Drucken größer 200 mbar zu einem gelben Öl polymerisiert. Diese Reaktion setzt in kondensierter Phase schon bei -78°C ein. Seine Dampfdruckkurve gehorcht der Gleichung $1/T = -1.25 \cdot 10^{-3} \lg p + 8.93 \cdot 10^{-3}$ (p in mbar), dieses ergibt einen extrapolierten Siedepunkt von -80°C .

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. K. Seppelt für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dr. G. Holzmann für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn Dr. W.-D. Hunnius für die Aufnahme der Schwingungsspektren und der Fa. Bayer, Leverkusen für die Überlassung von N-Trichlormethylcarbimid-dichlorid.

REFERENCES

- 1 Teilweise vorgetragen beim 10th International Symposium on Fluorine Chemistry, Vancouver 1982, J. Fluor. Chem. 21, (1982) 6.
- 2 I. Ugi, Editor, Isonitrile Chemistry, Academic Press, New York 1971.
- 3 S. P. Makarov, M. A. Englin, A. F. Videiko, T. V. Nikolaeva, Zhurn. Obsh. Khim. 37 (1967) 2781.
- 4 R. E. Banks, R. N. Haszeldine, B. G. Willoughby, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1975, 2451.
- 5 R. E. Banks, R. N. Haszeldine, M. J. Stevenson, B. G. Willoughby, J. Chem. Soc. (C) 1969, 2119.
- 6 A. F. Gontar, N. A. Til'kunova, E. G. Bykhovskaya, I. L. Knunyants, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 10, (1977), 2379.
- 7 G. Klöter, W. Lutz, K. Seppelt, W. Sundermeyer, Angew. Chem. 89, (1977) 347; G. Klöter, K. Seppelt, J. Am. Chem. Soc. 101, (1979) 754.
- 8 N. N. Greenwood, K. A. Hooton, J. Chem. Soc. (A) 1966, 751.
- 9 J. A. Young, S. N. Tsoukalas, R. D. Dresdner, J. Am. Chem. Soc. 80, (1958) 3601.
- 10 Th. Krügerke, D. Lentz in Vorbereitung.
- 11 J. Lee, B. G. Willoughby, Spectrochim. Acta 33A, (1977) 395.

- 12 J. A. Faniran, H. F. Shurvell, S. J. Cyvin, J. Mol. Struct 10 (1971), 49.
- 13 D. Christen, K. Ramme, H. Oberhammer, D. Lentz, J. Chem. Phys. submitted
- 14 G. Holzmann und D. Lentz in Vorbereitung
- 15 E. Klauke, H. Holtschmidt, K. Findeisen, Farbenfabriken Bayer AG, Ger. Offen. 2101 107 (1971/72), C.A. 77, 125952 (1972)
- 16 H. Gilman, R. G. Jones, J. Am. Chem. Soc. 65 (1943), 1458