

Received: December 21, 1983; accepted: January 3, 1984

DIE REAKTION VON $(CF_3)_2Cd \cdot D$ MIT $(CH_3)_3Sn(ONO_2)$: EIN NEUES DARSTELLUNGSVERFAHREN FÜR CF_3NO [1]

HORST LANGE und DIETER NAUMANN*

Anorganische Chemie, Universität Dortmund, Postfach 50 05 00,
4600 Dortmund 50 (B.R.D.)

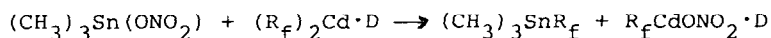
SUMMARY

CF_3NO is formed from the reaction of $(CH_3)_3Sn(ONO_2)$ with $(CF_3)_2Cd \cdot diglyme$ at room temperature as the only volatile product in 60 % yield.

ERGEBNIS UND DISKUSSION

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Perfluoralkylierungseigenschaften von Bis(perfluoralkyl)cadmium-Komplexen haben wir u.a. auch die Reaktionen von $(R_f)_2Cd \cdot Diglyme$ mit Trimethylzinn-nitrat $(CH_3)_3Sn(ONO_2)$ untersucht.

Während die Reaktionen der höheren homologen Perfluoralkylcadmium-Komplexe ($R_f = C_2F_5, i-C_3F_7$) bei $75^\circ C$ in CH_3CN gemäß



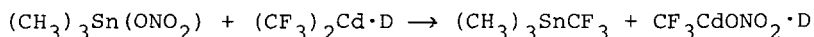
in recht guten Ausbeuten zur Bildung der entsprechenden Perfluoralkylzinn-Verbindungen führen [2], entsteht überraschenderweise bei der Umsetzung von $(CF_3)_2Cd \cdot Diglyme$ mit $(CH_3)_3Sn(ONO_2)$ als einziges leicht flüchtiges Produkt CF_3NO .

Die Reaktion verläuft bei Raumtemperatur in CH_3CN als Lösungsmittel recht heftig. Neben CF_3NO entsteht ein weißer, schwerlöslicher Festkörper, dessen Zersetzungspunkt oberhalb $230^\circ C$ liegt. Hierbei handelt es sich vermutlich um ein Substanzgemisch, in dessen IR-Spektrum neben C-H-Banden und C-F-Banden

weitere Banden auftreten, die N-O-Schwingungen zuzuordnen sind. Die genaue Zusammensetzung und der Aufbau dieses Festkörpers konnten noch nicht geklärt werden.

CF_3NO entsteht bei dieser Reaktion in ca. 60 %iger Ausbeute bezogen auf eingesetztes $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{ONO}_2)$ in sehr hoher Reinheit. Somit stellt diese Umsetzung eine vorteilhafte Alternative zu den bisher beschriebenen Darstellungsverfahren für CF_3NO dar. Im Gegensatz zu der bisher gebräuchlichen photochemischen Umsetzung von CF_3I mit NO in Gegenwart von Quecksilber [3] und auch der Reaktion von AgOCOCF_3 mit NOCl [4] entfällt eine anschließende Reinigung von CF_3NO , da weder gasförmige Ausgangsstoffe noch gasförmige Nebenprodukte abgetrennt werden müssen.

Aufgrund des Vergleichs mit den Reaktionen der höheren homologen Perfluoralkylcadmium-Verbindungen mit Methylzinn-Verbindungen [2] vermuten wir, daß auch hier primär ein nukleophiler Angriff der CF_3 -Gruppe am Zinnatom erfolgt:



Bei den gewählten Reaktionsbedingungen sind beide Reaktionsprodukte instabil und zerfallen, wobei der Zerfall von $\text{CF}_3\text{CdONO}_2$ zur Bildung von CF_3NO führt. Die intermediäre Bildung von $(\text{CH}_3)_3\text{SnCF}_3$ ließ sich nicht eindeutig nachweisen. Es zerfällt bei dieser stark exothermen Reaktion vermutlich rasch unter CF_2 -Abspaltung, wie es schon von Seyferth *et al.* [5] in Gegenwart von NaI bei höheren Temperaturen beschrieben wurde.

EXPERIMENTELLES

Zu einer Lösung von 1,153 g (3 mmol) $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}\cdot\text{Diglyme}$ [6] in 3 ml abs. CH_3CN werden unter kräftigem Rühren bei Raumtemperatur 677 mg (3 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{ONO}_2)$ [7] gegeben. Die anfangs klare, farblose Lösung färbt sich nach wenigen Sekunden zunächst gelblich-braun; anschließend erfolgt starke Erwärmung, wobei ein weißer Niederschlag entsteht. Gleichzeitig verdampft CF_3NO (blaues Gas) und wird in einer gekühlten Vorlage ausgefroren (Spektren identisch mit Literaturspektren [4]). Die Ausbeute betrug 178 mg, entsprechend 60 % d.Th. bezogen auf $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{ONO}_2)$.

Die über dem Festkörper stehende CH_3CN -Lösung zeigt nur noch ein schwaches ^{19}F -NMR-Signal von nicht umgesetztem $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$ -Diglyme; ein NMR-Signal für $(\text{CH}_3)_3\text{SnCF}_3$ ist nicht zu beobachten. Nach Abdestillieren des Solvens im Vakuum bleibt ein farbloser, schwerlöslicher, feinpulvriger Festkörper zurück, dessen Zersetzungspunkt oberhalb 230°C liegt.

LITERATUR

- 1 Teil der Dissertation von H. Lange, Universität Dortmund, 1983.
- 2 H. Lange und D. Naumann, in Vorbereitung.
- 3 A.H. Dinwoodie und R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* (1965) 1675.
- 4 A. Haas in *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, System Nr. 5, Teil 7, Springer-Verlag, 1979, S. 151.
- 5 D. Seyferth, H. Dertouzos, R. Suzuki und J. Y-P. Mui, *J. Org. Chem.* 32, 2980 (1967).
- 6 H. Lange und D. Naumann, *J. Fluorine Chem.*, 26, 1 (1984).
- 7 H.C. Clark und R.J. O'Brien, *Inorg. Chem.* 2, 740 (1963).