



ELSEVIER

Journal of Fluorine Chemistry 73 (1995) 273–274

**JOURNAL OF  
FLUORINE  
CHEMISTRY**

# Neue Syntheseverfahren für Nitrosoperfluoralkane $C_nF_{2n+1}NO$ ( $n = 1, 2, 3, 6$ ) <sup>☆</sup>

K. Ludovici <sup>a</sup>, D. Naumann <sup>a,\*</sup>, G. Siegemund <sup>b</sup>, W. Tyrra <sup>a</sup>, H.-G. Varbelow <sup>a</sup>, H. Wrubel <sup>c</sup><sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln, Greinstraße, D-50939 Köln, Deutschland<sup>b</sup> Hoechst AG, Zentralforschung, Postfach 800320, D-65926 Frankfurt, Deutschland<sup>c</sup> Institut für Organische Chemie, Universität zu Köln, Greinstraße, D-50939 Köln, Deutschland

Received 11 October 1994; accepted 18 December 1994

## Abstract

Perfluoronitrosomethane,  $CF_3NO$ , may be isolated in ca. 50% yield of a reaction mixture of  $i-C_3H_7ONO_2$  with  $ZnBr(CF_3) \cdot 2CH_3CN$  in the presence of aluminium trichloride. Approximately quantitative yields of  $C_nF_{2n+1}NO$  ( $n = 1, 2, 3, 6$ ) may be obtained by reacting  $NOCl$  with  $Cd(C_nF_{2n+1})_2 \cdot glyme$ . The preparations are described.

## Zusammenfassung

Aus der Umsetzung von  $i-C_3H_7ONO_2$  mit  $ZnBr(CF_3) \cdot 2CH_3CN$  in Gegenwart von  $AlCl_3$  wird  $CF_3NO$  in etwa 50%-iger Ausbeute isoliert. Nahezu quantitative Ausbeuten an  $C_nF_{2n+1}NO$  ( $n = 1, 2, 3, 6$ ) werden bei den Reaktionen von  $NOCl$  mit  $Cd(C_nF_{2n+1})_2 \cdot Glyme$  erhalten. Die präparativen Vorschriften werden beschrieben.

**Keywords:** Perfluoronitrosoalkanes; Syntheses; F-Alkylcadmium complexes

## 1. Einleitung

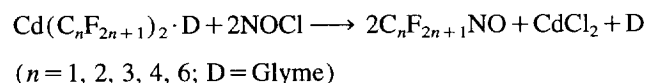
$CF_3NO$  findet Anwendung u.a. in technischen Verfahren [1]. Dementsprechend existieren mehrere Synthesemethoden, die aber alle den Nachteil haben, entweder von schwer zugänglichen Edukten auszugehen oder apparativ aufwendig zu sein oder nur geringe Ausbeuten zu liefern.  $CF_3NO$  entsteht z.B. bei der Pyrolyse von  $CF_3C(O)ONO$  [2], bei der Reaktion von  $CF_3Br$  mit  $NO$  unter Plasma-Bedingungen [3], bei der Bestrahlung einer Mischung von  $CF_3I$  und  $NO$  mit Laserlicht [4], bei der Photolyse einer Mischung aus  $(CF_3)_2CO$ ,  $I_2$  und  $NO$  [5], bei der thermischen Zersetzung von  $CF_3N(F)OSO_2F$  oder  $CF_3N(OSO_2F)_2$  in Gegenwart von  $CsF$  [6], bei der thermischen Reaktion von  $SF_5NCF_2O$  in Gegenwart von  $KF$  oder  $CsF$  [7], bei der Reaktion von  $CF_3NOH \cdot OEt_2$  mit  $Na_2Cr_2O_7/H_2SO_4$  [8].

Im Rahmen unserer Untersuchungen über nukleophile Perfluoralkylierungsreaktionen fanden wir neue einfache Synthesewege für Nitrosoperfluoralkane.

## 2. Ergebnisse

Ähnlich wie Aroylchloride in Aryl(perfluoralkyl)ketone [9] lassen sich auch die Säurechloride der Salpetersäure und der salpetrigen Säure durch Metathesereaktionen mit Bis(perfluoralkyl)cadmium- oder -zink-Verbindungen in die entsprechenden Nitrosoperfluoralkane überführen.

Selektiv und in nahezu quantitativen Ausbeuten können Verbindungen der allgemeinen Formel  $C_nF_{2n+1}NO$  ( $n = 1, 2, 3, 6$ ) durch die Umsetzungen der entsprechenden Cadmium-Komplexe,  $Cd(C_nF_{2n+1})_2 \cdot Glyme$  mit Nitrosylchlorid erhalten werden.



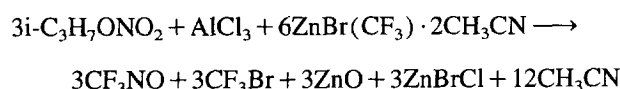
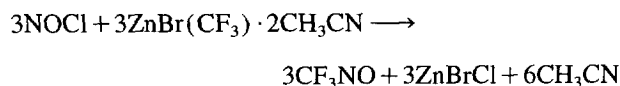
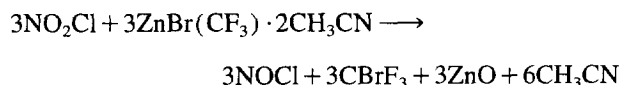
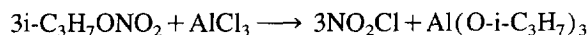
Einen alternativen Reaktionsweg zur Synthese von  $CF_3NO$  unter Vermeidung des Einsatzes von reinem  $NOCl$  bietet ein Verfahren, in dem  $NOCl$  intermediär erzeugt wird. Als Trifluormethylgruppenüberträger kann hierbei das leicht zugängliche  $ZnBr(CF_3) \cdot 2CH_3CN$  eingesetzt werden.

In einem Primärschritt wird dabei durch die Reaktion von Isopropylnitrat mit Aluminiumtrichlorid  $NO_2Cl$  gebildet. Die Zugabe von  $ZnBr(CF_3) \cdot 2CH_3CN$  zur Reaktionsmischung

<sup>☆</sup> Herrn Professor Wolfgang Hilger zum 65. Geburtstag gewidmet.

\* Autor für Korrespondenz.

bewirkt eine spontane Reduktion des  $\text{NO}_2\text{Cl}$  zu  $\text{NOCl}$  bei gleichzeitiger Oxidation der Bromidionen zu Brom, welches mit weiterem  $\text{ZnBr}(\text{CF}_3) \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  zu  $\text{CBrF}_3$  reagiert. Das gebildete  $\text{NOCl}$  reagiert mit dem Trifluormethylierungsreagenz in einer einfachen Austauschreaktion zu  $\text{CF}_3\text{NO}$ .



Anhand der Bruttoreaktionsgleichung ist zu erkennen, daß die Gesamtausbeute bezogen auf  $\text{ZnBr}(\text{CF}_3) \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  maximal 50% betragen kann. Die isolierten Ausbeuten an  $\text{CF}_3\text{NO}$  liegen im Durchschnitt bei 47%.

Die direkte Umsetzung mit  $\text{NO}_2\text{Cl}$  liefert als Hauptprodukte ebenfalls  $\text{CF}_3\text{NO}$  und  $\text{CBrF}_3$ ; die Bildung von  $\text{CF}_3\text{NO}_2$  kann nur in sehr geringe Mengen ( $\approx 1\%$ ) beobachtet werden.

### 3. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in trockener  $\text{N}_2$ -Atmosphäre durchgeführt. Es wurden kommerziell erwerbliche Chemikalien eingesetzt. Die Synthesen von  $\text{Cd}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_2 \cdot \text{Glyme}$  und  $\text{ZnBr}(\text{CF}_3) \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  erfolgten gemäß Lit. [10] bzw. [11]. Die NMR-Spektren wurden mit den Bruker Spektrometern AC-200 bzw. AM-300 aufgenommen; IR-Spektren mit dem Gitterspektrographen PE 580 der Firma Perkin-Elmer.

#### 3.1. Reaktionen von $\text{NOCl}$ mit $\text{Cd}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_2 \cdot \text{Glyme}$ ( $n = 1, 2, 3, 6$ )

Zu 5 mmol  $\text{Cd}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_2 \cdot \text{Glyme}$  werden in einem Young-Hahngefäß bei  $-196^\circ\text{C}$  im stationären Vakuum ca. 9 mmol  $\text{NOCl}$  kondensiert. Das Gemisch wird langsam erwärmt. Das entstehende blaue Gas wird in einer kalten Vorlage ausgefroren, zur Trennung von evtl. noch vorhandenem  $\text{NOCl}$  mehrfach umkondensiert, durch eine mit 0,01 N  $\text{NaOH}$  gefüllte Blasensäule geleitet und nochmals umkondensiert. Das Gas wird anschließend in ein Bombenrohr kondensiert, dieses abgeschmolzen und die Ausbeute bestimmt.

Ausbeuten (bezogen auf  $\text{NOCl}$ ):  $\text{CF}_3\text{NO}$ , 98%;  $\text{C}_2\text{F}_5\text{NO}$ , 97%;  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{NO}$ , 90%;  $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{NO}$ , 79%.

Die Reaktionsansätze lassen sich beliebig vergrößern.

#### 3.2. Reaktion von $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{ONO}_2$ und $\text{AlCl}_3$ mit $\text{ZnBr}(\text{CF}_3) \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

Eine Suspension von 19 g (140 mmol)  $\text{AlCl}_3$  in 50 ml (490 mmol)  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{ONO}_2$  wird unter Rühren bei  $-15^\circ\text{C}$  mit 16 g (54 mmol)  $\text{ZnBr}(\text{CF}_3) \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  versetzt. Das entstehende Gasgemisch wird im Stickstoffstrom zuerst durch eine auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlte Vorlage geleitet und  $\text{CF}_3\text{NO}$  anschließend in einer auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlten Vorlage kondensiert. Die Reinigung erfolgt durch mehrfaches Umkondensieren.  $\text{CF}_3\text{NO}$  wird als tiefblaue, bei  $-89^\circ\text{C}$  siedende Flüssigkeit erhalten; Ausbeute 47% bezogen auf  $\text{ZnBr}(\text{CF}_3) \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ .  $^{19}\text{F}$ -NMR [12] und Gas-IR-Spektren [13] entsprechen den Literaturdaten.

### Danksagung

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung, der Fa. Hoechst AG, Frankfurt, für die Bereitstellung der Chemikalien.

### Literatur

- [1] S. Smith, in R.E. Banks (ed.), *Preparation, Properties, and Industrial Applications of Organofluorine Compounds*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, UK, 1982.
- [2] Sagami Chemical Research Center, *Chem. Abs.*, 97 (1982) P144 340m; T. Umemoto und H. Tsutsumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56 (1983) 631.
- [3] M. Schmeißer, W. Heuser und E. Danzmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 418 (1975) 109.
- [4] G.I. Abdushelishvili, O. Avatkov, A.B. Bakhtadze, V.M. Vetsho, G.I. Tkeshelashvili, V.I. Tomilina, V.N. Fedoseev und Yu.R. Kolomiiskii, *Kvantovaya Elektron.*, 8 (1981) 534; [*Chem. Abs.*, 97 (1982) 205 685b].
- [5] J.C. Amphlett und L.J. Macauley, *Can. J. Chem.*, 54 (1976) 1234.
- [6] C.J. Schack und K.O. Christe, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 22.
- [7] A. Sekiya und D.D. DesMarteau, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 1330.
- [8] R.E. Banks und N. Dickinson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I.*, (1982) 685.
- [9] D. Naumann, M. Finke, H. Lange, W. Dukat und W. Tyrra, *J. Fluorine Chem.*, 56 (1992) 215.
- [10] H. Lange und D. Naumann, *J. Fluorine Chem.*, 26 (1984) 1.
- [11] D. Naumann, W. Tyrra, B. Kock, W. Rudolph und B. Wilkes, *J. Fluorine Chem.*, 67 (1994) 91.
- [12] S.K. Gary und J.C. Tre, *Chem. Phys. Lett.*, 92 (1982) 150.
- [13] R. Demuth, H. Bürger, G. Pawelke und H. Willner, *Spectrochim. Acta*, 34A (1978) 113.