

## NOTIZEN

**Zinnorganische Fluoride als Fluorierungsreagenzien für Chloride von Hauptgruppenelementen – Quantitatives Recycling des Fluorierungsreagenzes**

Tinorganic Fluorides Function as Fluorinating Reagents for Chlorides of Main Group Elements – Quantitative Recycling of the Fluorinating Reagent

Herbert W. Roesky\*, Axel Herzog, Klaus Keller

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen

Z. Naturforsch. **49b**, 981–982 (1994); eingegangen am 25. Februar 1994

Fluorine-Chlorine Exchange, Main Group Compounds

PF<sub>3</sub> is obtained in high purity by reacting PCl<sub>3</sub> with Me<sub>3</sub>SnF. Alternative fluorinating reagents for this reaction are Ph<sub>3</sub>SnF and (*i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>SnF. The reaction with the isobutyl derivative is less complicated since the resulting chloride is a liquid in contrast to Ph<sub>3</sub>SnCl being a solid. PCl<sub>5</sub>, MeCOCl, SiCl<sub>4</sub>, Me<sub>3</sub>SiCl, and SOCl<sub>2</sub> react with Me<sub>3</sub>SnF to give also the corresponding fluorides. The resulting chlorides are easily converted again to the fluorides. A quantitative recycling of the fluorinating reagent is therefore achieved.

**Einleitung**

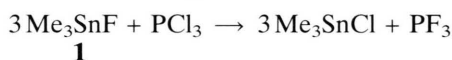
Trimethylzinnfluorid **1** ist seit 1918 bekannt [1]. Es besitzt eine kettenförmige Struktur, die alternierend aus Zinn- und Fluoratomen aufgebaut ist. Die Zinnatome sind fünffach koordiniert [2].

In einer vorangegangenen Arbeit berichteten wir, daß Trimethylzinnfluorid ein ideales Fluorierungsreagenz für Organometallverbindungen mit Elementen der 4. Nebengruppe ist [3]. So reagiert Me<sub>3</sub>SnF mit (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)MCl<sub>3</sub> (M = Ti, Zr, Hf) in hohen Ausbeuten zu den entsprechenden Fluorverbindungen. Wir waren nun daran interessiert,

zu untersuchen, ob dieses Reagenz auch für den Chlor-Fluor-Austausch bei Verbindungen mit Elementen der Hauptgruppen geeignet ist und welchen Einfluß der Austausch der Methylgruppen gegen andere organische Substituenten hat.

**Ergebnisse und Diskussion**

Die Reaktion von PCl<sub>3</sub> mit Me<sub>3</sub>SnF verläuft in hoher Ausbeute zu PF<sub>3</sub>, welches sehr rein anfällt. Chlorhaltige Derivate werden nicht beobachtet. In vergleichbarer Ausbeute entsteht PF<sub>3</sub>, wenn man Ph<sub>3</sub>SnF [1, 4] oder (*i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>SnF [1] als Fluorierungsreagenz für PCl<sub>3</sub> einsetzt. Für diese Reaktionen sind keine Lösungsmittel erforderlich.



Die Reaktionsführung ist im Falle des Isobutyl-derivates sehr einfach, weil das entstehende (*i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>SnCl flüssig anfällt, während Ph<sub>3</sub>SnCl ein Feststoff ist.

Darüber hinaus wurden mit Me<sub>3</sub>SnF die Chloride PCl<sub>5</sub>, MeCOCl, SiCl<sub>4</sub>, Me<sub>3</sub>SiCl und SOCl<sub>2</sub> umgesetzt.

PCl<sub>5</sub> reagiert bei 70 °C quantitativ zum PF<sub>5</sub> [5]. MeCOF [6] entsteht in über 90% Ausbeute, während SiF<sub>4</sub> [7, 8], Me<sub>3</sub>SiF [9, 10] und SOF<sub>2</sub> [8] nahezu quantitativ in sehr hoher Reinheit anfallen. Die Qualität der Produkte wurde massenspektrometrisch durch IR-Spektren und teilweise durch <sup>19</sup>F-NMR-Untersuchungen überprüft und die Daten mit Literaturwerten [8] oder Werten von käuflichen Proben verglichen.

Das anfallende Me<sub>3</sub>SnCl läßt sich sehr leicht durch Destillation reinigen und kann erneut in das Fluorid [1] überführt werden. Das Fluorierungsmittel wird damit quantitativ recycelt.

**Experimenteller Teil**

PF<sub>3</sub> aus der Reaktion mit Me<sub>3</sub>SnF. 55,0 g (0,3 mol) Me<sub>3</sub>SnF werden in einem 100-ml-Zweihalskolben vorgelegt. Dazu läßt man bei R.T. aus einem Tropftrichter 13,6 g (0,099 mol) PCl<sub>3</sub> zutropfen. Das entstehende PF<sub>3</sub> wird in einer Falle aufgefangen, die mit flüssiger Luft gekühlt ist. Eine weitere gekühlte Falle verhindert das Einkondensieren von Feuchtigkeit aus der Luft. Die

\* Sonderdruckanforderungen an H. W. Roesky.

Reaktion verläuft exotherm. Man erhält 8,7 g (99%)  $\text{PF}_3$ . MS (EI)  $m/z = 88$ .

$\text{PF}_3$  aus der Reaktion mit  $\text{Ph}_3\text{SnF}$ . 11,0 g (30 mmol)  $\text{Ph}_3\text{SnF}$  werden in einem Zweihalskolben vorgelegt. Dazu werden 1,37 g (10 mmol)  $\text{PCl}_3$  zugetropft. 0,8 g (93%)  $\text{PF}_3$  werden in einer Kondensationsfalle aufgefangen.

$\text{PF}_3$  aus der Reaktion mit  $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnF}$ . Zu 9,4 g (30,5 mol)  $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnF}$  werden 1,4 g (10,2 mmol)  $\text{PCl}_3$  aus einem Tropftrichter zugegeben. Man erhält 0,83 g (95%)  $\text{PF}_3$ .

$\text{PF}_5$ . 9,2 g (50,2 mmol)  $\text{Me}_3\text{SnF}$  und 1,8 g (10 mmol)  $\text{PCl}_5$  werden in einem 100-ml-Zweihalskolben intensiv gemischt. Der Reaktionskolben wird mit zwei Kondensationsfallen verbunden. Nach dem Erwärmen des Kolbens auf 70–80 °C findet die Reaktion statt, und man kondensiert in der ersten Falle, die mit flüssiger Luft gekühlt ist, 1,1 g (87%)  $\text{PF}_5$  aus.

$\text{MeCOF}$ . 9,5 g (52 mmol)  $\text{Me}_3\text{SnF}$  und 3,9 g (50 mmol)  $\text{MeCOCl}$  werden in einen 50-ml-Stahlzylinder gegeben. Man erwärmt langsam auf 50 °C. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur

erhält man 2,9 g (93%)  $\text{MeCOF}$  in einer bei –80 °C gekühlten Kondensationsfalle. MS (EI)  $m/z = 62$ .

$\text{SiF}_4$ . Zu 7,3 g (40 mmol)  $\text{Me}_3\text{SnF}$  tropft man bei R.T. 1,7 g (10 mmol)  $\text{SiCl}_4$ . Man erhält 1,2 g (97%)  $\text{SiF}_4$ .

$\text{Me}_3\text{SiF}$ . 5,0 g (46 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  werden langsam zu 8,4 g (46 mmol)  $\text{Me}_3\text{SnF}$  in einem 50-ml-Kolben getropft, an dem sich ein Luftkühler und zwei Kühlfallen anschließen. Nach beendeter Zugabe läßt man zur Vervollständigung der Reaktion noch 0,5 h lang rühren und steigert dann die Temperatur auf 50 °C. Es kondensieren in der ersten bei –80 °C gekühlten Falle 4,4 g (97%)  $\text{Me}_3\text{SiF}$  aus.

$\text{SOF}_2$ . Zu 37,0 g (0,202 mol)  $\text{Me}_3\text{SnF}$  tropft man bei R.T. 11,9 g (0,1 mol)  $\text{SOCl}_2$ . 8,5 g (98,9%)  $\text{SOF}_2$  werden in einer mit flüssiger Luft gekühlten Kondensationsfalle aufgefangen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Hoechst AG, dem Fonds der Chemischen Industrie und der VW-Stiftung für die Förderung dieser Arbeit.

- 
- [1] E. Krause, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**, 1447 (1918).
  - [2] H. C. Clark, R. J. O'Brien, J. Trotter, Proc. Chem. Soc. 85 (1963); J. Chem. Soc. **1964**, 2332.
  - [3] A. Herzog, F.-Q. Liu, H. W. Roesky, A. Demsar, K. Keller, M. Noltemeyer, F. Pauer, Organometallics **13**, 1251 (1994).
  - [4] H. Kriegsmann, H. Geissler, Z. Anorg. Allg. Chem. **323**, 170 (1963).
  - [5] E. L. Muettertides, T. A. Bither, M. W. Farlow, D. D. Coffman, J. Inorg. Nucl. Chem. **16**, 52 (1960); W. Mahler, E. L. Muettertides, J. Chem. Phys. **33**, 636 (1960).
  - [6] G. Olah, S. Kuhn, S. Beke, Chem. Ber. **89**, 862 (1956).
  - [7] E. A. V. Ebsworth, J. J. Turner, J. Phys. Chem. **67**, 805 (1963).
  - [8] R. D. W. Kemmitt, D. W. A. Sharp, Fluorides of the Main Group Elements, in: Adv. in Fluorine Chem., Butterworths (1965).
  - [9] G. K. S. Prakash, Q. Wang, X-y Li, G. A. Olah, New J. Chem. **14**, 791 (1990).
  - [10] R. Bartsch, R. Schmutzler, J. Fluorine Chem. **36**, 107 (1987).