

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_3 is obtained in high purity by reacting PCl_3 with Me_3SnF . Alternative fluorinating reagents for this reaction are Ph_3SnF and $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnF}$. The reaction with the isobutyl derivative is less complicated since the resulting chloride is a liquid in contrast to Ph_3SnCl being a solid. PCl_5 , MeCOCl , SiCl_4 , Me_3SiCl , and SOCl_2 react with Me_3SnF 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

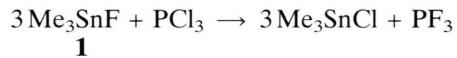
Trimethylzinnfluorid **1** ist seit 1918 bekannt [1]. Es besitzt eine kettenförmige Struktur, die alternierend aus Zinn- und Fluoratomen aufgebaut ist. Die Zinnatome sind fünffach koordiniert [2].

In einer vorangegangenen Arbeit berichteten wir, daß Trimethylzinnfluorid ein ideales Fluorierungsreagenz für Organometallverbindungen mit Elementen der 4. Nebengruppe ist [3]. So reagiert Me_3SnF mit $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}_3$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) 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_3 mit Me_3SnF verläuft in hoher Ausbeute zu PF_3 , welches sehr rein anfällt. Chlorhaltige Derivate werden nicht beobachtet. In vergleichbarer Ausbeute entsteht PF_3 , wenn man Ph_3SnF [1, 4] oder $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnF}$ [1] als Fluorierungsreagenz für PCl_3 einsetzt. Für diese Reaktionen sind keine Lösungsmittel erforderlich.



Die Reaktionsführung ist im Falle des Isobutyl-derivates sehr einfach, weil das entstehende $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$ flüssig anfällt, während Ph_3SnCl ein Feststoff ist.

Darüber hinaus wurden mit Me_3SnF die Chloride PCl_5 , MeCOCl , SiCl_4 , Me_3SiCl und SOCl_2 umgesetzt.

PCl_5 reagiert bei 70°C quantitativ zum PF_5 [5]. MeCOF [6] entsteht in über 90% Ausbeute, während SiF_4 [7, 8], Me_3SiF [9, 10] und SOF_2 [8] nahezu quantitativ in sehr hoher Reinheit anfallen. Die Qualität der Produkte wurde massenspektrometrisch durch IR-Spektren und teilweise durch $^{19}\text{F-NMR}$ -Untersuchungen überprüft und die Daten mit Literaturwerten [8] oder Werten von käuflichen Proben verglichen.

Das anfallende Me_3SnCl läßt sich sehr leicht durch Destillation reinigen und kann erneut in das Fluorid [1] überführt werden. Das Fluorierungs-mittel wird damit quantitativ recycelt.

Experimenteller Teil

PF_3 aus der Reaktion mit Me_3SnF . 55,0 g (0,3 mol) Me_3SnF werden in einem 100-ml-Zwei-halskolben vorgelegt. Dazu läßt man bei R.T. aus einem Tropftrichter 13,6 g (0,099 mol) PCl_3 zu-tropfen. Das entstehende PF_3 wird in einer Falle aufgefangen, die mit flüssiger Luft gekühlt ist. Eine weitere gekühlte Falle verhindert das Ein-kondensieren von Feuchtigkeit aus der Luft. Die

* Sonderdruckanforderungen an H. W. Roesky.

Reaktion verläuft exotherm. Man erhält 8,7 g (99%) PF_3 . MS (EI) $m/z = 88$.

PF_3 aus der Reaktion mit Ph_3SnF . 11,0 g (30 mmol) Ph_3SnF werden in einem Zweihalskolben vorgelegt. Dazu werden 1,37 g (10 mmol) PCl_3 zugetropft. 0,8 g (93%) PF_3 werden in einer Kondensationsfalle aufgefangen.

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) PCl_3 aus einem Tropftrichter zugegeben. Man erhält 0,83 g (95%) PF_3 .

PF_5 . 9,2 g (50,2 mmol) Me_3SnF und 1,8 g (10 mmol) 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%) PF_5 aus.

MeCOF . 9,5 g (52 mmol) Me_3SnF und 3,9 g (50 mmol) 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%) MeCOF in einer bei –80 °C gekühlten Kondensationsfalle. MS (EI) $m/z = 62$.

SiF_4 . Zu 7,3 g (40 mmol) Me_3SnF tropft man bei R.T. 1,7 g (10 mmol) SiCl_4 . Man erhält 1,2 g (97%) SiF_4 .

Me_3SiF . 5,0 g (46 mmol) Me_3SiCl werden langsam zu 8,4 g (46 mmol) Me_3SnF 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 röhren und steigert dann die Temperatur auf 50 °C. Es kondensieren in der ersten bei –80 °C gekühlten Falle 4,4 g (97%) Me_3SiF aus.

SOF_2 . Zu 37,0 g (0,202 mol) Me_3SnF tropft man bei R.T. 11,9 g (0,1 mol) SOCl_2 . 8,5 g (98,9%) 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. Muettterties, T. A. Bither, M. W. Farlow, D. D. Coffman, J. Inorg. Nucl. Chem. **16**, 52 (1960); W. Mahler, E. L. Muettterties, 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).