

# ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

66. Jahrgang · Nr. 22 · Seite 693–728 · 21. November 1954

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

## Neuere Chemie des Fluors\*

### Organometall- und Organometalloid-Verbindungen des Fluors

Von R. N. HASZELDINE, M. A. (Cantab.), Ph. D. (Birmingham), Ph. D. (Cantab.).

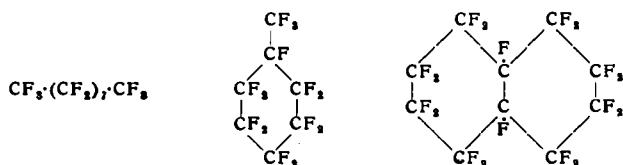
Fellow of Queens' College, Cambridge

Chemisches Laboratorium der Universität Cambridge, England

Es werden Methoden zur Darstellung von Perfluoralkyljodiden und ihrer Umwandlung in Organometall- und Organometalloid-Verbindungen beschrieben. Diskutiert wird ferner die Chemie von Verbindungen, die sich von Hg, P, As, Sb, S, Se, O, N, Mg, Li und Si ableiten, wobei ihre Verwendung zur Darstellung anorganischer Säuren und organischer Verbindungen besonders hervorgehoben wird. Schließlich werden Untersuchungen über die Hydrolyse und die Beständigkeit der Fluoralkyl-Verbindungen beschrieben. Die Forschungsergebnisse der letzten 15 Jahre zeigen, daß ein neues, in sich abgegrenztes Gebiet der Chemie erschlossen wurde, dessen wissenschaftliche und industrielle Entwicklung viele Erfolge verspricht.

#### Einleitung

Die Isolierung von elementarem Fluor durch Moissan im Jahre 1886 wurde mit großer Anteilnahme zur Kenntnis genommen. Moissan gab auch zahlreiche Beispiele für das große Reaktionsvermögen des Fluors. Dennoch waren in der Folgezeit nur wenige Chemiker gewillt, sich dieses aggressiven Elementes zu bedienen. So kam es, daß man es für viele Jahre als ein Element ansah, das für die üblichen Umsetzungen zu reaktionsfähig sei. Die meisten organischen Verbindungen z. B. werden – oft explosionsartig – in  $\text{CF}_4$  umgewandelt. Während der Jahre 1940 bis 1945 erhielt jedoch die Chemie des Fluors und seiner Verbindungen einen erheblichen Auftrieb: Für die mit der Gewinnung von Atomenergie zusammenhängenden Aufgaben benötigte man Stoffe mit bestimmten Eigenschaften. Sie sollten als Kühlflüssigkeiten, als Öle, Schmier- bzw. Dichtungsmittel dienen und gleichzeitig gegenüber dem reaktionsfähigen Uran-hexafluorid beständig sein.



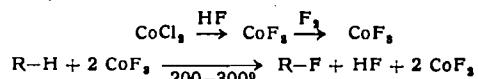
Diese Bedingungen erfüllen die Fluorkohlenstoffe, gesättigte Verbindungen, die sich ausschließlich aus Kohlenstoff und Fluor zusammensetzen.

#### Darstellung von Fluorkohlenstoffen

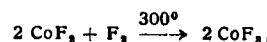
Es gibt zwei Hauptverfahren zur Darstellung der Fluorkohlenstoffe: a) die direkte Fluorierung eines Kohlenwasserstoffs und b) die Umsetzung eines Kohlenwasserstoffs mit Kobalttrifluorid. Im ersten Falle werden in einem zylindrischen Reaktionsrohr mit Stickstoff verdünntes Fluor und der betreffende Kohlenwasserstoff in Dampfform, gleichfalls mit Stickstoff verdünnt, vereinigt.

Das mit einem fein verteilten Katalysator beschickte Reaktionsrohr wird auf 100–200 °C erhitzt. Als Katalysator eignen sich vergoldetes oder versilbertes Kupfer sowie Nickel-Kügelchen. Es muß gewährleistet sein, daß sich die Gase beim Einströmen auf der Oberfläche des Katalysators weitgehend verteilen, bevor sie miteinander in Berührung kommen. Auf diese Weise gelingt es, die beim Austausch von Wasserstoff gegen Fluor oder bei der Sättigung einer Doppelbindung frei werdende beträchtliche Energiemenge (die zur Sprengung einer C–C-Bindung ausreichen würde) zu verteilen. Man hat so die Fluorierungsreaktion in der Hand und kann Explosionen vermeiden.

Die für die Darstellung von Fluorkohlenstoffen entwickelte zweite Methode verwendet Kobalt-difluorid. Das Reagenz, das aus Kobalt-difluorid durch Umsetzung mit Fluor bei 300 °C gewonnen wird, vermag in einem Kohlenwasserstoff (RH), den man in Dampfform über das Salz leitet, den Wasserstoff durch Fluor zu ersetzen:



Das Kobalt-difluorid wird erneut verwendet:



so daß sich die Umsetzung kontinuierlich gestalten läßt.

Die Ausbeuten bei beiden Fluorierungsmethoden schwanken zwischen 30 und 60 %, bezogen auf den perfluorierten Kohlenwasserstoff. Sie hängen von der Natur der betreffenden organischen Verbindung ab und liegen bei dem Verfahren mit Kobalttrifluorid gewöhnlich höher. Vergleicht man die aliphatischen Fluorkohlenstoffe mit den entsprechenden Kohlenwasserstoffen, so fällt eine weitgehende Ähnlichkeit der Siedepunkte auf (Tabelle 1). Die

Zahl der C-Atome	1	2	3	4	6	8	10	12	16
$\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_n\cdot\text{CH}_3$	Kp -161	-89	-44	-0,5	69	125	174	214	287 °C
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$	Kp -128	-79	-38	-5	51	103	144	178	234 °C

Tabelle 1

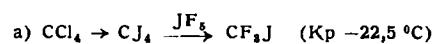
\* ) Nach einem Vortrag am 11. Februar 1954 in Sheffield, England.

große Flüchtigkeit der Fluorkohlenstoffe ist sehr wichtig: man kann nämlich beim Arbeiten mit diesen Verbindungen die üblichen chemischen Apparaturen verwenden. Tabelle I zeigt ferner, daß Verbindungen mit  $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ -Ketten existenzfähig sind. Sie unterscheiden sich hierin grundlegend von den Chlor-Verbindungen, bei denen man längere  $-\text{CCl}_2-\text{CCl}_2-$ -Ketten nicht kennt. Die so dargestellten aliphatischen und alicyclischen Fluorkohlenstoffe sind in thermischer und chemischer Hinsicht außerordentlich beständig. Sie setzen sich weder mit Säuren oder Alkalien, noch mit Oxydations- bzw. Reduktionsmitteln um; von Natrium oder Kalium werden sie erst oberhalb 300 °C angegriffen.

Die Fluorkohlenstoffe lassen sich somit als die Stammverbindungen eines umfassenden, neuartigen Gebietes der Chemie ansehen, das zu der uns geläufigen Chemie der Kohlenwasserstoffe eine formale Verwandtschaft aufweist, einer neuen Chemie also, in der die C—F-Bindung an die Stelle der C—H-Bindung getreten ist. Die Fluorkohlenstoffe als solche sind zwar zu stabil, um für die üblichen Synthesen Verwendung zu finden. Es leuchtet jedoch ein, daß sich mit Hilfe von Verbindungen des Typus  $\text{CF}_3 \cdot (\text{CF}_2)_n \cdot \text{X}$ , in denen X eine funktionelle Gruppe wie etwa  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$  darstellt, eine lückenlose synthetische Chemie von Fluorkohlenstoff-Derivaten aufbauen läßt, deren Grundlage die Stabilität und die Flüchtigkeit der Fluorkohlenstoff-Kette bildet. Die Voraussetzungen für diesen neuen Zweig der Chemie sind weitgehend erfüllt. Es gelang, genügend Verbindungen des Typus  $\text{CF}_3 \cdot (\text{CF}_2)_n \cdot \text{X}$  darzustellen, um die geplanten Synthesen in Angriff zu nehmen.

### Organometall- und Organometalloid-Verbindungen des Fluors

In der vorliegenden Übersicht möchte ich mich jedoch mit einer anderen Entwicklung der Fluor-Chemie befassen: mit der Chemie von Verbindungen, in denen die Fluorkohlenstoff-Gruppen mit nicht-kohlenstoffartigen Elementen verknüpft sind. Das Studium derartiger anorganischer Körper erwies sich als äußerst fruchtbar, verhält sich doch eine einfache Fluorkohlenstoff-Gruppe, etwa  $-\text{CF}_3$ , in vieler Hinsicht wie ein Pseudohalogen. Um eine Fluorkohlenstoff-Gruppe an ein Metall oder ein Metallloid zu binden, benötigt man Fluor-Verbindungen vom Typus  $\text{CF}_3 \cdot (\text{CF}_2)_n \cdot \text{X}$ . Die nützlichsten unter ihnen sind solche, in denen X = J ist. Für die einfachste derartige Verbindung, das Trifluor-jodmethan,  $\text{CF}_3\text{J}$ , wurden zwei Synthesen entwickelt:

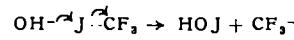


Bei der ersten Synthese verwendet man Jodpentfluorid; es werden drei Jod-Atome des Kohlenstoff-tetrajodids durch Fluor ersetzt, und man erhält mit 90% Ausbeute Trifluor-jodmethan. Für Verfahren in größerem Maßstab besser geeignet ist die zweite Synthese, bei der Silber-trifluoracetat mit Jod erhitzt wird. Bei gleichzeitiger Jodierung und Decarboxylierung entsteht mit 95% Ausbeute Trifluor-jodmethan. Das Homologe des Trifluor-jodmethans,  $\text{C}_2\text{F}_5\text{J}$ , ist auf folgendem Wege zugänglich:



Die erste, ursprüngliche Methode liefert nur 30% Pentfluor-jodäthan, während das zweite Verfahren, das vom Tetrafluoräthylen ausgeht, fast quantitativ verläuft.

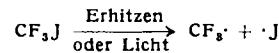
Trifluor-jodmethan und Pentfluor-jodäthan sind gegenüber vielen gebräuchlichen Reagenzien beständig. Insbesondere ein nucleophiler Austausch des Jod-Atoms ist sehr schwierig, wenn nicht ganz unmöglich. Es hat dies, wie leicht einzusehen ist, seinen Grund im vermindernten ionischen Charakter der Kohlenstoff-Jod-Bindung, der seinerseits durch die stark elektronegativen Fluor-Atome bedingt ist. Bei Verwendung von Kaliumhydroxyd z. B. greift das Hydroxyl-Ion am stärker positiven Jod-Atom und nicht am Kohlenstoff an:



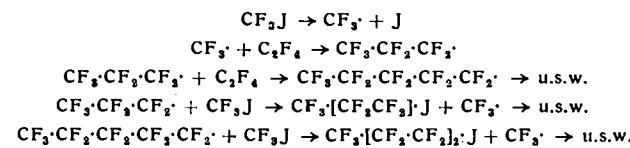
vgl.  $\text{OH} \sim \text{CH}_2\text{R} \sim \text{J} \rightarrow \text{CH}_2\text{R}-\text{OH} + \text{J}^-$

Das  $\text{CF}_3$ -Ion reißt aus dem Lösungsmittel Wasserstoff an sich und bildet Fluoroform,  $\text{CF}_3\text{H}$ , d. h. das Jod wird durch ein positives Teilchen, den Wasserstoff, ersetzt. Es lassen sich also die gebräuchlichen Methoden zur Darstellung organometallischer Verbindungen bei den Fluor-Verbindungen nicht anwenden. Entweder findet gar keine Umsetzung statt, oder es tritt bei höheren Temperaturen Zerfall ein.

Die Gegenwart der drei Fluoratome in  $\text{CF}_3\text{J}$  setzt die Tendenz zur Polarisierung der Kohlenstoff-Jod-Bindung  $\delta^+ \delta^-$  im Sinne von C—J herab. Aus demselben Grunde wird die Kohlenstoff-Jod-Bindung gegenüber homolytischer Spaltung empfindlicher als sonst. Trifluor-jodmethan liefert also beim Erhitzen oder beim Bestrahlen mit ultraviolettem Licht ein freies  $\text{CF}_3$ -Radikal und ein Jod-Atom. Pentfluor-jodäthan verhält sich entsprechend.



Diese Bildung von Fluorkohlenstoff-Radikalen unter verhältnismäßig schonenden Bedingungen öffnete weitere Wege zur Synthese zahlreicher Verbindungen des Typus  $\text{CF}_3 \cdot (\text{CF}_2)_n \cdot \text{X}$  sowie organometallischer und organometalloid Verbindungen. So wurden durch Umsetzung mit Tetrafluoräthylen die höheren Homologen des Trifluor-jodmethans über die freien Radikale dargestellt:

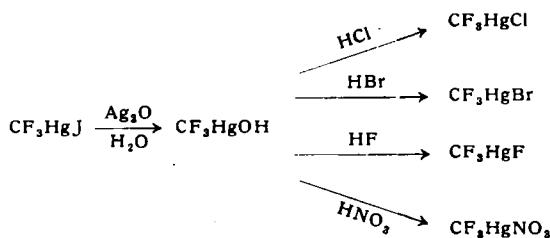


Man erhielt auf diese Weise Verbindungen der allgemeinen Formel  $\text{CF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n \cdot \text{J}$ , in der n zwischen 1 und 10 variiert. Ähnlich setzt sich Pentfluor-jodäthan zu  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n \text{J}$  um. Indem man also von verschiedenen Gliedern der beiden polymeren Reihen ausgeht, wird die gesamte homologe Reihe  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n \cdot \text{J}$  zugänglich. Für die Entwicklung der organischen Chemie des Fluors nahmen die so gewonnenen Verbindungen eine Schlüsselstellung ein. Die weiteren Ausführungen sollen sich vorwiegend mit dem ersten Glied der Reihe,  $\text{CF}_3\text{J}$ , befassen. Es sei jedoch daran erinnert, daß die genannten Umsetzungen in gleicher Weise auch für die höheren Glieder Gültigkeit haben.

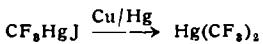
### Quecksilber

Quecksilber setzt sich mit Trifluor-jodmethan leicht um, wenn man das Gemisch erhitzt oder mit ultraviolettem Licht bestrahlt; es entsteht Trifluormethyl-quecksilber(II)-jodid als weiße kristalline Verbindung. Sie verhält sich

weitgehend wie die Alkyl-quecksilber(II)-jodide, indem man sie in die freie Base und weiter in die anderen Salze umwandeln kann:



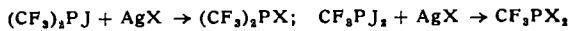
Bistrifluormethyl-quecksilber,  $Hg(CF_3)_2$ , ist nach den bei den Alkyl-Quecksilberverbindungen üblichen Darstellungsmethoden nicht zugänglich. Am besten eignet sich vielmehr die Umsetzung von Trifluor-jodmethan oder Trifluormethyl-quecksilber(II)-jodid mit Silber-, Kupfer- oder Cadmium-Amalgam:



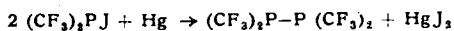
Am Bistrifluormethyl-quecksilber fällt der große Unterschied gegenüber der entspr. Methyl-Verbindung besonders auf. Dimethyl-quecksilber stellt eine kovalente Flüssigkeit dar, während Bistrifluormethyl-quecksilber die Eigenschaften eines ionischen festen Körpers zeigt, der in vieler Hinsicht an das Quecksilber(II)-chlorid erinnert. Die Fluor-Verbindung lässt sich leicht sublimieren und löst sich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Die wässrigen Lösungen zeigen ein zwar geringes, jedoch deutlich meßbares Leitvermögen, das möglicherweise der Bildung von Komplex-Ionen der Art  $\text{CF}_3\text{Hg}^+[\text{Hg}(\text{CF}_3)_3^-]$  oder  $\text{Hg}^{2+}[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$  zuzuschreiben ist. Diese wurden allerdings noch nicht nachgewiesen. Es ist aber unwahrscheinlich, daß  $\text{CF}_3$ -Ionen in freiem Zustand längere Zeit existieren können.

## Phosphor

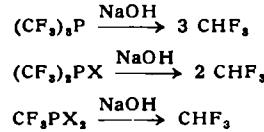
Auch zahlreiche Metalloide setzen sich unschwer mit Trifluor-jodmethan um, wobei man, wie im Falle des Quecksilbers, annimmt, daß die Reaktion über freie Radikale verläuft. Erhitzt man weißen Phosphor mit Trifluor-jodmethan auf 250 °C, so entstehen die Verbindungen  $(CF_3)_3P$ ,  $(CF_3)_2PJ$  und  $CF_3PJ_2$  in einer Ausbeute von 60, 30 bzw. 10%. Tris-trifluormethyl-phosphin ( $K_p$  17,5 °C) unterscheidet sich vom Trimethylphosphin ( $K_p$  38 °C) dadurch, daß es mit Schwefel, Schwefelkohlenstoff oder Silberjodid keine Additionsverbindungen liefert. Durch Luft wird es allerdings rasch oxydiert. Chlor wirkt schon bei Raumtemperatur ein und bildet  $(CF_3)_3PCl_3$ ,  $K_p$  95 °C; bei längerem Erhitzen entstehen hieraus  $(CF_3)_2PCl$ ,  $CF_3PCl_2$  usw. Bei der Einwirkung von Brom und Jod auf Tris-trifluormethyl-phosphin entstehen Verbindungen vom Typus  $(CF_3)_2PX$  oder  $CF_3PX_2$  ( $X = Br$  oder  $J$ ). Die Jod-Verbindungen ( $K_p$  73 °C und 69 °C/29 mm) können durch Umsetzung mit dem entspr. Silberhalogenid in die Brom-, Chlor- oder Fluor-Verbindungen überführt werden:



Auch Jod-bistrifluormethyl-phosphin setzt sich leicht mit Quecksilber um und liefert Tetrakis-trifluormethyl-diphosphin,  $(CF_3)_2P-P(CF_3)_2$ ,  $K_p$  84 °C, in hoher Ausbeute. Es ist dies eine der wenigen bekannten Verbindungen, die eine P–P-Bindung enthalten (vgl.  $P_2H_4$ ,  $P_3J_4$ ). Offenbar liegt hier ein allgemeingültiges Verfahren vor, um zu derartigen Verbindungen zu gelangen.



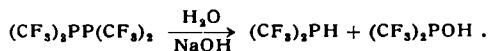
Besonderes Interesse gewann die Hydrolyse der Trifluormethyl-Derivate des Phosphors. Die Verbindungen  $(CF_3)_3P$ ,  $(CF_3)_2PX$ ,  $CF_3PX_2$  ( $X = F, Cl, Br, J$  oder  $CN$ ) werden schon bei Raumtemperatur rasch und quantitativ zu Fluoroform hydrolysiert. Diese Umsetzung, die große analytische Bedeutung gewann, hat keine Parallele bei den Alkylphosphor-Verbindungen. In scharfem Gegensatz zu den



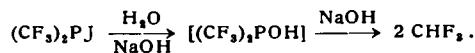
genannten Verbindungen entstehen bei der Hydrolyse von Tetrakis-trifluormethyl-diphosphin nur drei Mol Fluorofom, während eine  $\text{CF}_3$ -Gruppe zu Fluorid, Carbonat und einer Trifluormethyl-phosphorsäure abgebaut wird:



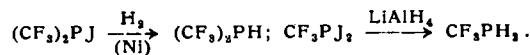
Dieser Abbau einer Fluorkohlenstoff-Gruppe unter derart milden Bedingungen ist eine Seltenheit in der Fluor-Chemie. Die Reaktion wurde daher genauer untersucht. Dabei ergab sich, daß bei der Hydrolyse von Tetrakis-trifluormethyl-diphosphin zunächst eine Spaltung der P-P-Bindung eintritt:



Die Säure  $(CF_3)_2POH$  bildet auch das Zwischenprodukt bei der alkalischen Hydrolyse von Jod-bistrifluormethylphosphin, wobei sie zwei Mol Fluoroform frei macht:



Es ergibt sich hieraus, daß  $(CF_3)_2PH$  beim Abbau in alkalischem Medium eine  $CF_3$ -Gruppe in Form von Fluoroform und eine  $CF_3$ -Gruppe als Trifluormethyl-phosphorsäure, Fluorid und Carbonat liefert. Um dies zu beweisen, wurde Bis-trifluormethyl-phosphin ( $K_p 1^{\circ}C$ ) durch Umsetzung der Jod-Verbindungen mit Wasserstoff in Gegenwart von Raney-Nickel synthetisiert. Im Gegensatz hierzu gewinnt man Trifluormethyl-phosphin ( $K_p -26,5^{\circ}C$ ) am besten mit Hilfe von Lithiumaluminiumhydrid:



Behandelt man Bis-trifluormethyl-phosphin unter denselben Bedingungen wie Tetrakis-trifluormethyl-diphosphin mit wäßrigem Alkali, so entwickelt es ein Mol Fluoroform, während eine  $\text{CF}_3$ -Gruppe in Trifluormethyl-phosphorsäure, Fluorid und Carbonat umgewandelt wird. Die mengenmäßigen Anteile der einzelnen Abbauprodukte stimmen genau überein, so daß über den Mechanismus der Hydrolyse von Tetrakis-trifluormethyl-diphosphin kein Zweifel mehr besteht. Unklar bleibt allerdings, weshalb Bis-trifluormethyl-phosphin einen so ungewöhnlichen Abbau erleidet.

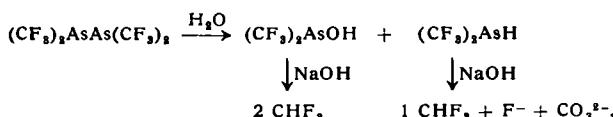
Arsen

Arsen verhält sich ähnlich wie Phosphor. Beim Erhitzen mit Trifluor-jodmethan liefert es Tris-trifluormethylarsin ( $K_p$  33,3 °C), Jod-bistrifluormethylarsin ( $K_p$  92 °C) und Dijod-trifluormethylarsin ( $K_p$  154 °C).



Die Umsetzungen dieser Verbindungen gleichen in vieler Hinsicht denen der Phosphor-Verbindungen, vorbehaltlich gewisser Unterschiede, die sich aus der verschiedenen

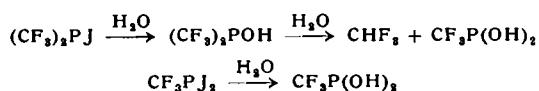
Stellung von Phosphor und Arsen im Periodensystem ergeben. Von den zahlreichen untersuchten Substanzen soll hier nur das Tetrakis-trifluormethyl-diarsin ( $K_p$  106 °C) erwähnt werden. Man erhält es aus Jod-bistrifluormethylarsin durch Umsetzung mit Quecksilber. Bei der Hydrolyse mit wässrigem Alkali liefert das Fluorkakodyl 75% des Fluors in Form von Fluoroform und 25% als Fluorid. Alle übrigen Trifluormethyl-Derivate des Arsons gehen bei der Einwirkung von wässrigem Alkali quantitativ in Fluoroform über. Wie bei der Phosphor-Verbindung  $(CF_3)_2PP-(CF_3)_2$  ist der anomale Verlauf der Hydrolyse durch die Gegenwart der As-As-Bindung bedingt; sie wird in folgender Weise gespalten:



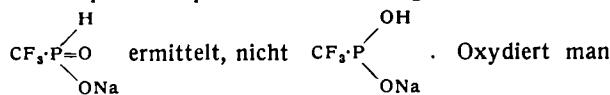
Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus wurde Bis-trifluormethyl-arsin ( $K_p$  19 °C) aus Jod-bistrifluormethylarsin durch Einwirkung von Zink und Salzsäure dargestellt. Bei der Hydrolyse liefert es, wie erwartet, 66% Fluoroform und 34% Fluorid.

#### Säuren des Phosphors und Arsens

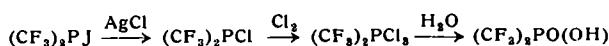
Weitere interessante Aufschlüsse lieferte die Untersuchung der Trifluormethylsäuren des Phosphors und Arsens. Behandelt man die Jodphosphor-Verbindungen mit Wasser, so findet man folgende Umsetzungen:



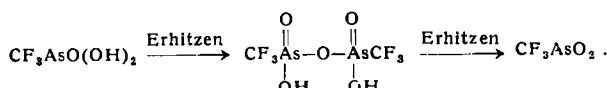
Trifluormethyl-phosphonigsäure<sup>1)</sup>,  $CF_3P(OH)_2$ , ist bei verminderter Druck wasser dampfflüssig; sie ist ferner einbasisch ( $K = 3 \cdot 10^{-2}$ ) und liefert Fluoroform, wenn man ihre wässrige Lösung erhitzt oder mit überschüssigem Alkali behandelt. Für das Mononatriumsalz wurde durch ultrarotspektroskopische Untersuchungen die Struktur



die Lösungen der Trifluormethyl-phosphonigsäure, so erhält man die Trifluormethyl-phosphonsäure,  $CF_3PO(OH)_2$ , in weißen Kristallen. Bis-trifluormethyl-phosphinigsäure,  $(CF_3)_2POH$ , ist in wässriger Lösung unbeständig und zerfällt in  $CF_3P(OH)_2$  und Fluoroform. Ihre oxydierte Form, Bis-trifluormethyl-phosphinsäure,  $(CF_3)_2PO(OH)$ ,  $K_p$  184 °C, lässt sich wie folgt gewinnen:



Die Jodarsensäuren sind zum Unterschied von den entspr. Phosphor-Verbindungen gegen Wasser beständig, so daß Versuche, die Säuren  $(CF_3)_2AsOH$  und  $CF_3As(OH)_2$  darzustellen, mißlangen. Setzt man jedoch die Jodverbindungen mit Wasserstoffperoxyd-Lösungen um, so erhält man Bis-trifluormethyl-arsinsäure,  $(CF_3)_2AsO(OH)$  und Trifluormethyl-arsensäure,  $CF_3AsO(OH)_2$ . Durch Erhitzen im Vakuum lässt sich letztere unschwer in die Pyrosäure und das Anhydrid überführen:



<sup>1)</sup> Zur Nomenklatur der organischen Phosphorsäuren vgl. N. V. Sidwick, "The Chemical Elements and their Compounds", Vol. I, S. 747; Oxford 1950 (D. Übers.).

Die Phosphor- und Arsensäuren sind sehr starke Säuren, die in Wasser vollständig dissoziieren. Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, übertreffen sie in dieser Hinsicht die entspr. Methyl-Verbindungen beträchtlich.

$CF_3PO(OH)_2$	$k_1 = 6 \cdot 8 \times 10^{-2}$	$CH_3PO(OH)_2$	$k_1 = 3,3 \cdot 10^{-3}$
$(CF_3)_2PO(OH)$	$k_1 = > 10^{-2}$	$(CH_3)_2PO(OH)$	$k_1 = 1,2 \cdot 10^{-6}$
$CF_3P(OH)_2$	$k_1 = 3 \times 10^{-2}$	$CH_3P(OH)_2$	$k_1 = 8 \cdot 10^{-4}$
$CF_3AsO(OH)_2$	$k_1 = 7 \cdot 7 \times 10^{-2}$	$CH_3AsO(OH)_2$	$k_1 = 2,5 \cdot 10^{-4}$
$(CF_3)_2AsO(OH)$	$k_1 = 5 \times 10^{-6}$	$(CH_3)_2AsO(OH)$	$k_1 = 5,7 \cdot 10^{-9}$
	$k_1 = 4 \times 10^{-2}$	$(CH_3)_2AsO(OH)$	$k_1 = 7,5 \cdot 10^{-7}$
			$k_1 = 5,6 \cdot 10^{-13}$

Tabelle 2  
Trifluormethylsäuren

Die Trifluormethyl-phosphonsäure ist eine der stärksten bekannten Phosphorsäuren, und es ist anzunehmen, daß die Bis-trifluormethyl-phosphinsäure,  $(CF_3)_2PO(OH)$ , noch stärker ist. Da diese Säuren weitgehend dissoziert sind, lässt sich ihre relative Säurestärke durch Messungen in wässriger Lösung nur schwierig ermitteln. Durch Leitfähigkeitsmessungen in wasserfreier Essigsäure ist jedoch ein allgemeiner Vergleich der Säurestärken möglich. Die Ergebnisse sind aus Bild 1 ersichtlich.

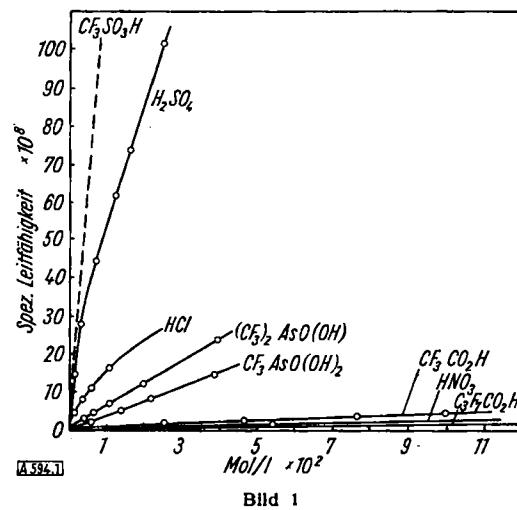
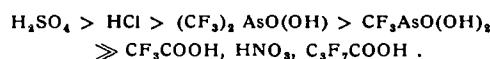


Bild 1  
Leitfähigkeit in wasserfreier Essigsäure

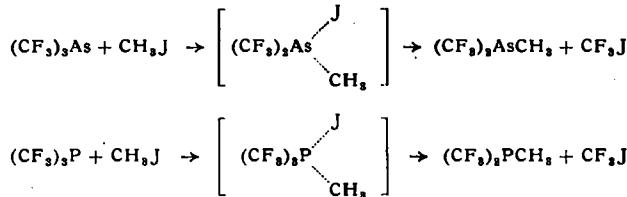
Das Diagramm enthält zum Vergleich auch die Werte für Schwefel-, Salz- und Salpetersäure. Wie man sieht, ist Salpetersäure in diesem Lösungsmittel eine verhältnismäßig schwache Säure. Auch Trifluor-essigsäure und Heptafluor-buttersäure, die in wässriger Lösung stark dissoziert sind, stellen in wasserfreier Essigsäure gleichfalls schwache Säuren dar. Von den Mineralsäuren ist die Schwefelsäure am stärksten. Bis-trifluormethyl-arsinsäure,  $(CF_3)_2AsO(OH)$ , die zwei stark elektronegative  $CF_3$ -Gruppen enthält, ist, wie zu erwarten war, eine stärkere Säure als Trifluormethyl-arsensäure, die nur eine  $CF_3$ -Gruppe besitzt. Beide Säuren sind viel stärker als Salpetersäure, jedoch nicht so stark wie Salzsäure. Die Reihenfolge der Säurestärke ist also



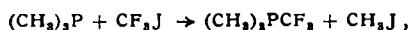
Man erkennt ferner: Ist eine Perfluoralkyl-Gruppe, etwa  $CF_3$ , mit einem Kohlenstoffatom verbunden, wie in einer Carbonsäure, so ist die Säure viel schwächer, als wenn die Gruppe mit einem Element von der Art des Arsens verknüpft ist. Die Untersuchungen an den Phosphorsäuren

sind noch nicht abgeschlossen, doch ist bereits zu erkennen, daß sie beträchtlich stärker sind als die entspr. Arsen-säuren.  $\text{CF}_3\text{PO}(\text{OH})_2$  z. B. erreicht die Stärke der Salzsäure, und  $(\text{CF}_3)_2\text{PO}(\text{OH})$  ist noch erheblich stärker.

Weder aus Gemischen von Tris-trifluormethyl-phosphin mit Methyljodid oder Trifluor-jodomethan, noch aus solchen von Tris-trifluormethyl-arsin mit Methyljodid lassen sich quaternäre Salze isolieren. Möglicherweise kommt jedoch eine gewisse Komplexbildung zustande, wenn man Methyljodid mit  $\text{P}(\text{CF}_3)_3$  oder  $\text{As}(\text{CF}_3)_3$  vereinigt, denn beim Erhitzen dieses Gemisches findet eine ungewöhnliche Austauschreaktion statt:



Die Umsetzung verläuft auch in umgekehrter Richtung:



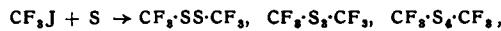
so daß hiermit ein gangbarer Weg zur Darstellung neuer Arsine und Phosphine gegeben ist. Die Eigenschaften der Methyl-trifluormethylphosphor- und -arsen-Verbindungen halten die Mitte zwischen den Extremen der Tris-trifluormethyl- und der Methyi-Verbindungen. Die genannte Reaktion ist sehr ausbaufähig und wird weiter verfolgt werden.

### Antimon

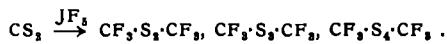
Die Arbeiten, die sich mit dem Antimon beschäftigten, sollen nur kurz gestreift werden. Das Tris-trifluormethylstibin,  $(\text{CF}_3)_3\text{Sb}$  ( $K_p$  72 °C), ist leicht zu erhalten; das Monojodid disproportioniert jedoch und läßt sich daher nur schwer isolieren. Im Falle des Antimons erhält man Säuren, die die Trifluormethyl-Gruppen im Anion enthalten: Die Säure  $\text{H}^+[\text{Sb}(\text{CF}_3)_3(\text{OH})_3]^-$  z. B. wurde als Pyridinsalz isoliert; behandelt man dieses mit Mineralsäure, so entstehen die Verbindungen  $\text{H}^+[\text{Sb}(\text{CF}_3)_3\text{Br}_3]^-$  und  $\text{H}^+[\text{Sb}(\text{CF}_3)_3\text{Cl}_3]^-$ . Auch hier stehen neuartige chemische Erkenntnisse in Aussicht.

### Schwefel

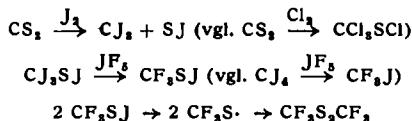
Großes Interesse erwecken die Trifluormethyl-Derivate des Schwefels. Sie wurden auf zwei Wegen erhalten: durch direkte Umsetzung von Trifluor-jodomethan mit Schwefel:



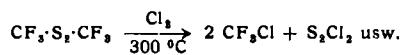
oder, was bequemer ist, durch folgende Reaktion, die sich aufs erste etwas ungewöhnlich ansieht:



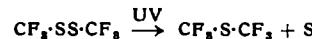
Sie verläuft vermutlich über folgende Stufen:



Bis-trifluormethyl-disulfid,  $\text{CF}_3\text{SS}\cdot\text{CF}_3$ , siedet bei 34 °C; durch Umsetzung mit Chlor, wobei in über 90 % der theoretischen Menge Chlor-trifluormethan entsteht, wird bewiesen, daß es zwei Trifluormethyl-Gruppen enthält:



Das Monosulfid,  $\text{CF}_3\text{S}\cdot\text{CF}_3$ , tritt bei der obigen Reaktionsfolge nicht auf; man gewinnt es leicht durch Photolyse des Disulfids:



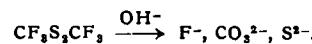
Dabei bilden sich Schwefel und das Monosulfid ( $K_p$  22 °C) fast quantitativ.

Durch Röntgendiagramme und ultrarot-spektroskopische Untersuchungen wurde nachgewiesen, daß Bis-trifluormethyl-disulfid die Struktur A besitzt, nicht B.

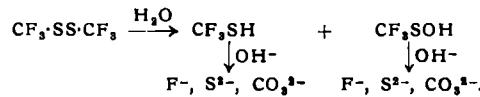


Auch die Tri- und Tetrasulfide enthalten unverzweigte Schwefelketten.

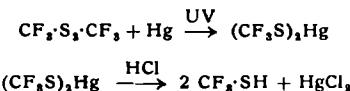
Bis-trifluormethyl-monosulfid verhält sich weitgehend wie ein Fluorkohlenstoff oder ein Perfluoräther, denn es ist gegen Hitze und Angriffe durch starke Säuren oder starke Basen beständig. Dagegen wird das Disulfid schon bei Raumtemperatur durch verdünntes Alkali rasch und quantitativ zerlegt:



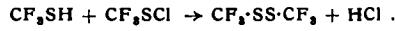
Es gelang nachzuweisen, daß dieser vollständige Abbau zweier Trifluormethyl-Gruppen unter so milden Bedingungen nach folgendem Schema verläuft:



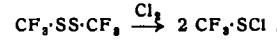
Dies bedeutet, daß sich an eine anfängliche hydrolytische Sprengung der S-S-Bindung ein Abbau des Thiols und der Sulfensäure anschließt. Das Thiol wurde auf folgendem Wege synthetisiert:



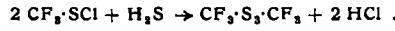
Das weiße, kristalline Bis-trifluormethylthio-quecksilber entsteht in hoher Ausbeute und läßt sich mit Hilfe von trockenem Chlorwasserstoff quantitativ in das Trifluor-methan-thiol ( $K_p$  37 °C) überführen. Das Thiol stellt eines der Schlüsselprodukte in dieser neuen Chemie des Schwefels dar. Z. B. verwendet man es zur Synthese des Disulfids:



Trifluormethan-sulfenylchlorid,  $\text{CF}_3\text{SCI}$ , ist eine goldgelbe Flüssigkeit und wird durch Umsetzung des Disulfids mit Chlor erhalten:



Es reagiert leicht mit Verbindungen, die eine S-H-Bindung enthalten, z. B.:

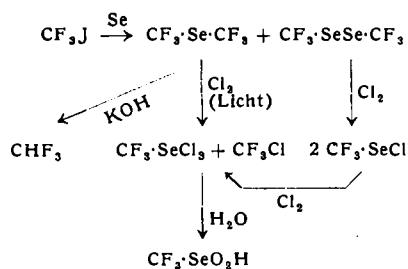


Trifluor-methan-thiol,  $\text{CF}_3\text{SH}$ , ist die erste Verbindung, in der eine Perfluor-Gruppe zugleich mit einem Wasserstoffatom an ein elektronegatives Atom von der Art des Schwefels gebunden ist. Die entsprechenden primären Perfluoralkohole sind noch unbekannt. Es spricht vieles dafür, daß Verbindungen mit den Gruppen  $-\text{CF}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CF}_2\text{NH}_2$  oder  $-\text{CF}_2\text{SH}$  in wäßrigem Medium zu Fluorid abgebaut werden. So wird Trifluormethan-thiol, das im Vakuum absolut beständig ist, durch Wasser sehr rasch und vollständig zu Fluorid, Sulfid und Carbonat abgebaut.

Es sei nun noch auf die Trifluormethylsäuren des Schwefels eingegangen. Von ihnen konnten zwei dargestellt werden:  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{H}$  und  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ . Die Trifluormethan-sulfonsäure gleicht in vieler Hinsicht der rauchenden Schwefelsäure. Sie stellt eine farblose, ölige Flüssigkeit dar, die an der Luft raucht und eine hohe Verdünnungswärme besitzt. Sie ist eine sehr starke Säure, die Papier verkohlt; in wässriger Lösung ist sie völlig dissoziiert. Um Vergleiche mit den Mineralsäuren und mit den übrigen, bereits erwähnten Trifluormethyl-schwefelsäuren anzustellen, laufen z. Zt. noch Versuche zur Bestimmung der Leitfähigkeit von  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  in Eisessig. Die ersten Ergebnisse lassen vermuten, daß  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  merklich stärker ist als Schwefelsäure (vgl. die gestrichelte Linie in Bild 1). Indessen müssen diese vorläufigen Angaben erst bestätigt werden, bevor man mit Sicherheit sagen kann, daß Trifluormethan-sulfonsäure eine der stärksten bekannten Säuren darstellt.

### Selen

Erhitzt man Selen mit Trifluor-jodmethan, so entsteht ein Gemisch von Mono- und Diseleniden. Die Umsetzungen dieser Verbindungen seien wie folgt zusammengefaßt:



Trifluormethyl-selenonsäure ist eine weiße, kristalline, stark einbasierte Säure. Es soll noch vermerkt werden, daß das Monoselenid sehr viel leichter hydrolysiert wird als das Monosulfid.

### Sauerstoff

Die entspr. Sauerstoff-Verbindung,  $(\text{CF}_3)_2\text{O}$ , wurde durch direkte Fluorierung des entspr. Äthers erhalten; sie ist eine äußerst stabile Verbindung, die fast in jeder Hinsicht einem Fluorkohlenstoff gleicht.

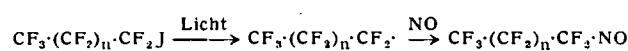
### Stickstoff

Auch die Perfluoramime erhält man durch direkte Fluorierung; sie sind absolut unbasisch und chemisch beständig. Sie sollten daher tatsächlich als Derivate des Stickstoff-trifluorids,  $\text{NF}_3$ , angesehen werden, nicht als solche des Ammoniaks wie die Amine. Einige dieser Verbindungen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

$(\text{CF}_3)_2\text{N}$	Kp -6 °C	$\text{NF}_3$	Kp -120 °C	$\text{CF}_3\text{OCF}_3$
$(\text{CF}_3)_2(\text{C}_2\text{F}_5)\text{N}$	Kp 21 °C	$\text{CF}_3\text{NF}_2$	Kp -75 °C	$\text{CF}_3\text{OC}_2\text{F}_5$
$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{N}$	Kp 46 °C	$(\text{CF}_3)_2\text{NF}$	Kp -37 °C	$\text{C}_2\text{F}_5\text{OC}_2\text{F}_5$
$(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{N}$	Kp 130 °C			$\text{C}_3\text{F}_7\text{OC}_2\text{F}_7$

Tabelle 3

Es sei nun noch auf eine Reihe weiterer Stickstoff-haltiger Verbindungen eingegangen, die äußerst reaktionsfähig sind: auf die Nitroso-Verbindungen des Typus  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{NO}$ . Man gewinnt sie leicht aus den Fluoralkyl-jodiden, indem man freie Fluorkohlenstoff-Radikale in Gegenwart von Stickoxyd entstehen läßt:

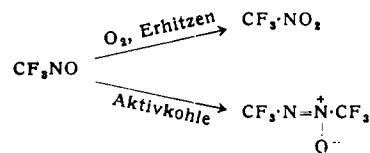


Es sind dies durchweg intensiv blaue, monomere Verbindungen, die, wie die in Tabelle 4 angeführten Siedepunkte zeigen, stark flüchtig sind.

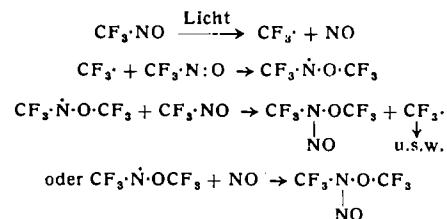
$\text{CF}_3\text{NO}$	-86 °C	$(\text{C}_2\text{F}_5)(\text{CF}_3)\text{CF}\cdot\text{NO}$	24 °C
$\text{C}_2\text{F}_5\text{NO}$	-42 °C	$\text{CF}_3\text{Cl}\cdot\text{CF}_3\text{NO}$	-2 °C
$\text{C}_2\text{F}_5\text{NO}$	-12 °C	$\text{CF}_3\text{Br}\cdot\text{NO}$	-12 °C
$\text{C}_4\text{F}_9\text{NO}$	17 °C	$\text{CF}_3\text{Cl}\cdot\text{NO}$	-35 °C

Tabelle 4

Die Nitroso-Verbindungen liegen gewöhnlich in der farblosen dimeren Form vor. Die hohe Reaktionsfähigkeit von Verbindungen, wie etwa Trifluor-nitrosomethan ist dem Umstand zuzuschreiben, daß sie monomer sind. Zahlreiche interessante Reaktionen wurden entdeckt. Hier sollen lediglich einige Beispiele angeführt werden. Die Nitroso-Verbindungen werden leicht zu den entspr. Nitro-Verbindungen oxydiert. In Gegenwart von Aktivkohle gehen sie in Azoxy-Verbindungen über, z. B.:



Eine völlig neuartige Reaktion betrifft die Addition von freien Radikalen an eine Nitroso-Gruppe. Setzt man z. B. Trifluor-nitrosomethan ultraviolettem Licht aus, so wird es rasch und quantitativ in ein Dimeres umgewandelt, für das die Zusammensetzung  $(\text{CF}_3\text{O})(\text{CF}_3)\text{N}\cdot\text{NO}$  gefunden wurde. Es wird folgender Mechanismus vorgeschlagen:



Die Addition von freien Radikalen an eine Nitroso-Gruppe ist bisher nicht beschrieben worden, obwohl natürlich eine solche an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen wohl bekannt ist.

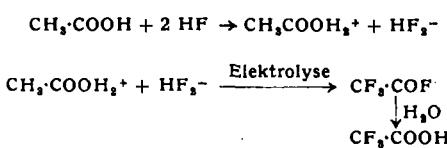
Die Nitroso-Verbindungen bieten die Möglichkeit, viele Arten von neuen Fluor-haltigen Stickstoff-Verbindungen zu synthetisieren, was ein ausgedehntes Gebiet der Chemie zu werden verspricht.

### Elektrochemische Fluorierung

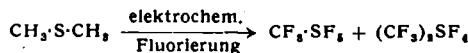
Es wurden bisher die Perfluoralkyl-Derivate der Elemente der Sauerstoff- und der Stickstoff-Gruppe behandelt. Im folgenden sollen nun, besonders auch im Hinblick

auf die Grenzen dieses Gebietes, andere Arten von organometallischen Verbindungen kurz berührt werden. Eine Möglichkeit, zu neuen Substanzen zu gelangen, besteht in der Anwendung der elektrochemischen Fluorierungsmethode nach Simons auf Organometall- und Organo-metallocid-Verbindungen. Es wurden einige Versuche in dieser Richtung unternommen. Die Technik der elektrochemischen Fluorierung geht davon aus, daß sich zahlreiche organische Verbindungen in wasserfreier Flußsäure lösen und darin eine gewisse Leitfähigkeit zeigen. Elektrolysiert man eine derartige Lösung bei einer Spannung, die geringer ist als die zur Erzeugung von elementarem Fluor erforderliche, so wird die gelöste Verbindung fluoriert. Der genaue Mechanismus dieses Vorganges ist nicht

bekannt, da freies Fluor bei der Elektrolyse nicht auftritt. Da die Methode nicht so sehr von Abbaureaktionen begleitet ist wie die einleitend erwähnten beiden Fluorierungsmethoden, ist sie besonders wertvoll. Man gewinnt so z. B. Trifluoressigsäure:



Es wurde ferner die elektrochemische Fluorierung von Dimethylsulfid und Schwefelkohlenstoff untersucht, da die im ersten Fall als Reaktionsprodukt zu erwartende Perfluorverbindung  $\text{CF}_3\text{-S-CF}_3$  bereits bekannt ist. Die elektrochemische Fluorierung von  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  ergab jedoch keinerlei Bis-trifluormethylsulfid; hingegen wurden zwei andere interessante Produkte isoliert:



Sowohl Trifluormethyl-schwefelpentafluorid als auch Bis-trifluormethyl-schwefeltetrafluorid sind Derivate des Schwefelhexafluorids, und es ist bemerkenswert, daß bei dieser Art der Fluorierung Verbindungen entstehen, in denen das Metalloid in seiner höchsten Wertigkeitsstufe vorliegt. Die Verbindung  $\text{CF}_3\text{-SF}_5$  ( $K_p = 22^\circ\text{C}$ ) entsteht durch Spaltung der Kohlenstoff-Schwefel-Bindung und anschließende Perfluorierung. Die Verbindung  $(\text{CF}_3)_2\text{SF}_4$  ( $K_p = 20,5^\circ\text{C}$ ) wird nur in geringer Ausbeute gebildet. Trifluormethyl-schwefelpentafluorid entsteht auch bei der elektrochemischen Fluorierung von Schwefelkohlenstoff; daneben wurden jedoch auch die Verbindungen  $\text{CF}_2(\text{SF}_5)_2$  ( $K_p = 60,5^\circ\text{C}$ ),  $\text{CF}_2(\text{SF}_3)_2$  ( $K_p = 35^\circ\text{C}$ ) und  $\text{CF}_2(\text{SF})_2$  in geringen Mengen isoliert:

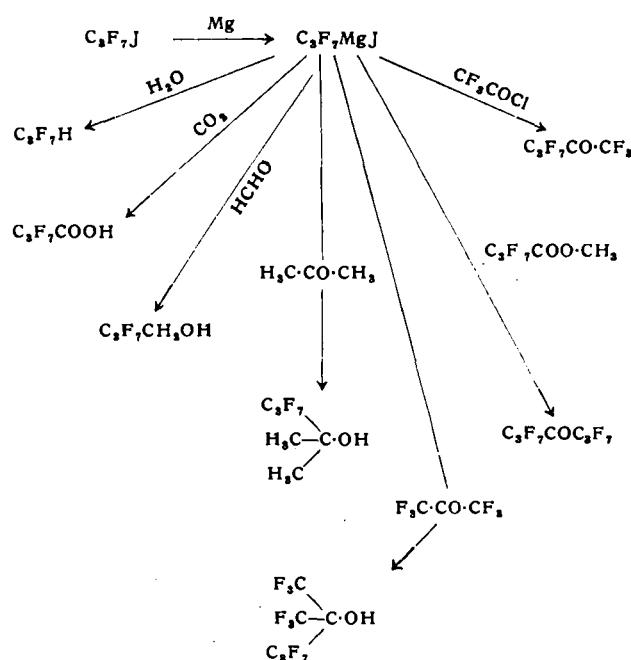


Die Verbindungen, in denen der Schwefel in seiner höchsten Wertigkeitsstufe vorliegt, sind gegen wäßriges Alkali beständig; sie stellen eindeutig Derivate des  $\text{SF}_6$  dar. Die Verbindungen mit zwei- und vierwertigem Schwefel werden dagegen von Alkalien angegriffen; sie stehen in Beziehung zu  $\text{SCl}_2$  und  $\text{SF}_4$ .

### Grignard-Reagenzien

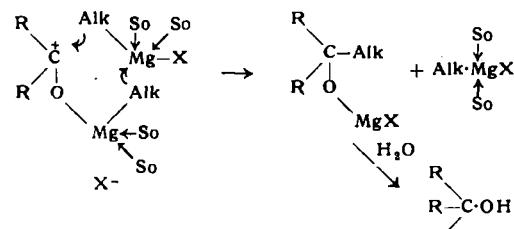
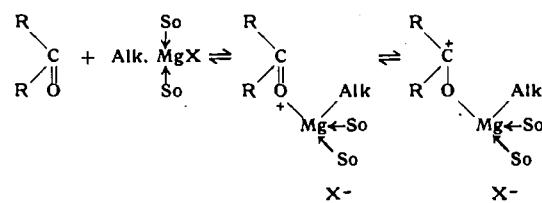
Es wäre natürlich für die Entwicklung der organischen und der anorganischen Fluor-Chemie von großem Nutzen, wenn es gelänge, Verbindungen vom Grignard-Typus herzustellen, die für die erforderlichen Synthesen reaktionsfähig genug wären. Die ersten Versuche, derartige Verbindungen herzustellen, schlugen fehl. Nachdem man aber die den Verbindungen mit ionischer Metall-Fluorkohlenstoff-Bindung eigene Instabilität erkannt hatte, gelang es durch eingehendere Ermittlung der Reaktionsbedingungen, Perfluoralkyl-Derivate des Magnesiums, Zinks und Lithiums zu gewinnen. Die Perfluoralkyl-Grignard-Reagenzien sind oberhalb  $0^\circ\text{C}$  unbeständig; man stellt sie am besten zwischen  $-20$  und  $-40^\circ\text{C}$  her. Wesentliche Faktoren für die Ausbeute und die Bildungsgeschwindigkeit des Grignard-Reagens sind die Reinheit des verwendeten Magnesiums, Temperatur, Lösungsmittel (Äther, Tetrahydrofuran usw.), Grad der Verdünnung des Lösungsmittels und Aktivierung des Magnesiums. Unter sorgsam beobachteten Bedingungen erhält man Hepta-

fluorpropyl-magnesiumjodid in Ausbeuten über 60%. Die Umsetzungen der Grignard-Verbindung verlaufen gewöhnlich gemäß folgendem Schema:



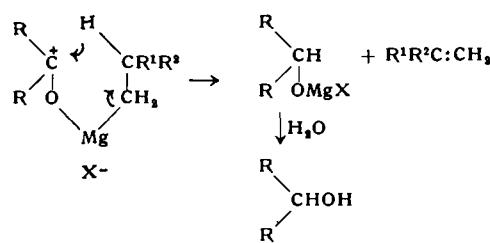
Wie man weiß, wird bei der Umsetzung eines Alkyl-Grignard-Reagens mit einer Carbonyl-haltigen Verbindung die Carbonyl-Gruppe zum entsprechenden primären bzw. sekundären Alkohol reduziert. Durch Untersuchung der Reaktionen von Alkyl-Grignard-Reagenzien mit Fluorhaltigen Estern, Aldehyden und Ketonen konnten folgende Mechanismen für die Additions- und die Reduktionsreaktion genau ermittelt werden:

Addition:



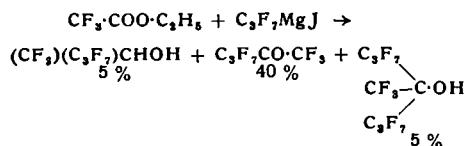
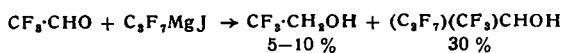
Hierin bedeuten So = Solvatisierungsmitittel, Alk-MgX = Alkylmagnesiumhalogenid und RCOR eine Carbonyl-haltige Verbindung. Danach verläuft die Addition an eine Carbonyl-Gruppe unter Bildung eines 1:1-Komplexes (durch Koordinierung), der in der zweiten Stufe durch eine zweite Molekel Grignard-Reagens unter Übertragung eines Carbenat-Ions auf einen sechsgliedrigen Ringkomplex angegriffen wird. Durch Hydrolyse entsteht schließlich der Alkohol.

**Reduktion:** Hier wird wiederum der 1:1-Komplex gebildet. Eine Reduktion tritt dann ein, wenn die Verschiebung eines Hydrid-Ions aus dem Alkyl-Grignard-Reagenz  $\text{CHR}^1\text{R}^2\text{CH}_2\text{MgX}$  zustande kommt.

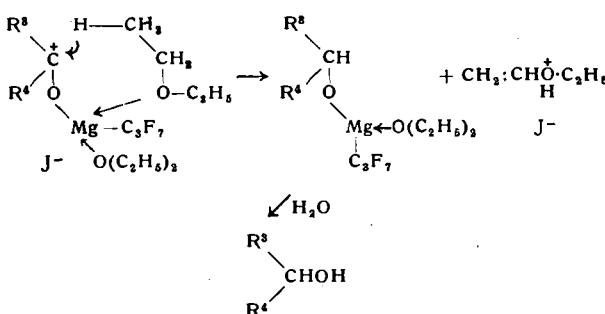


Das Reduktionsprodukt  $\text{RR'CHOH}$  entsteht natürlich nur dann, wenn  $\beta$ -Wasserstoffatome zur Bildung von Hydrid-Ionen zur Verfügung stehen. Dies stimmt mit der Erfahrung überein, daß das Verhältnis von Reduktions- zu Additionsprodukt mit der Zahl der  $\beta$ -Wasserstoffatome im Alkyl-Grignard-Reagenz zunimmt.

Die Gültigkeit der obigen Mechanismen für Addition und Reduktion durch Grignard-Reagenzien ist unabhängig davon, ob die Carbonyl-Verbindung Fluor enthält oder nicht. Es wurde jedoch gefunden, daß die Umsetzung zwischen einem Perfluor-Grignard-Reagenz und einem Perfluor-aldehyd bzw. -ester gleichfalls zu dem Produkt führt, das durch Reduktion der Carbonyl-Verbindung erhalten wurde, z. B.:



Da bei den Umsetzungen mit  $\text{C}_3\text{F}_8\text{MgJ}$  die Verschiebung eines Hydrid-Ions von der  $\text{C}_3\text{F}_7$ -Gruppe, wie sie für die Reduktion der Alkyimagensiumhalogenide oben gefordert wurde, ausgeschlossen ist, müssen die Reduktionsprodukte in diesem Falle aus dem Solvatisierungssäther nach der Bildung eines cyclischen Komplexes entstanden sein, z. B.:



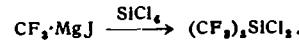
$$\text{R}^3 = \text{CF}_3, \text{R}^4 = \text{H}; \quad \text{R}^3 = \text{CF}_3, \text{R}^4 = \text{C}_3\text{F}, \text{usw.}$$

Das oben Gesagte gilt der Anwendung der Perfluoralkyl-Grignard-Reagenzien in der synthetischen organischen Chemie und der Aufklärung der Mechanismen bei den Grignard-Reaktionen. Im folgenden sei nun auf die rein anorganische Seite eingegangen.

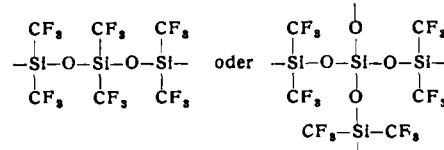
### Fluorsilicone

Trifluormethyl-magnesiumjodid, das ähnlich, jedoch etwas schwieriger und in geringerer Ausbeute erhalten wird

als  $\text{C}_3\text{F}_8\text{MgJ}$ , setzt sich mit Siliciumtetrachlorid unter Bildung von Bis-trifluormethyl-siliciumdichlorid um:



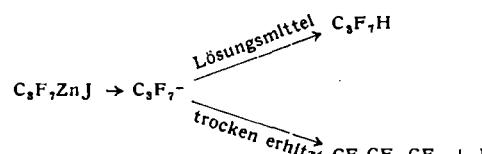
Diese Verbindung ist in zweierlei Hinsicht von Interesse. Sie ist das Analogon zu  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ , das z. Zt. technisch zur Gewinnung der Silicone verwendet wird; mit ihrer Synthese sind die Möglichkeiten zur Darstellung von Fluorsiliconen erweitert. Es leuchtet ein, daß Verbindungen, wie sie hier aufgezeichnet sind, die große Stabilität, die sowohl die Silicone als auch die Fluorkohlenstoffe allein



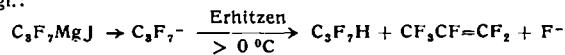
schon aufweisen, in sich vereinigen und somit äußerst brauchbare Polymere darstellen. Andererseits sei daran erinnert, daß einige der Perfluoralkyl-Metall- oder -Metalloid-Bindungen in den früher erwähnten Verbindungen zwar thermisch stabil sind, jedoch von wäßrigem Alkali angegriffen werden. Die Frage, welche Fluorsilicone praktisch Anwendung finden werden, bleibt noch offen. Ich hege jedoch keine Zweifel, daß bei geeigneter Wahl der mit dem Silicium verknüpften, nicht Kohlenstoff-artigen Atome stabile und brauchbare Verbindungen vom Fluorsilicon-Typus gewonnen werden können. Das zweite Interesse, das die Verbindung  $(\text{CF}_3)_2\text{SiCl}_2$  erweckt, ist mehr akademischer Art: Sie läßt sich mit Hilfe von Lithiumaluminiumhydrid leicht in  $(\text{CF}_3)_2\text{SiH}_2$  überführen, eine Verbindung, die als die Stammsubstanz einer vielseitigen neuen Chemie der Fluor-haltigen Siliciumhydride anzusehen ist. Es handelt sich hier um Verbindungen, bei denen Perfluoralkyl-Gruppen nicht mit Kohlenstoff wie in den Fluorkohlenstoffen, sondern mit Silicium verknüpft sind. Deren Chemie verspricht ebenso vielseitig und interessant zu werden wie die der Fluorkohlenstoffe.

### Zink

Die Perfluoralkyl-Zinkverbindungen konnten entsprechend wie die Magnesium-Verbindungen erhalten werden. Sie zersetzen sich wie jene beim Erhitzen:



vgl.:



Sie sind jedoch sehr viel stabiler als die Grignard-Verbindungen und lassen sich als weiße, kristalline Substanzen isolieren. In chemischer Hinsicht sind sie nicht so reaktionsfähig wie die entspr. Alkyl-Zink-Verbindungen; sie reagieren jedoch mit Säurechloriden unter Bildung von Ketonen.

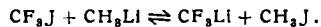
### Lithium

Es soll noch kurz auf die Perfluoralkyl-lithium-Verbindungen eingegangen werden, denn ihre Darstellungsweise verkörpert eine ausbaufähige Methode, die sich auch auf andere Organometall-Verbindungen anwenden läßt.

Ebenso wie die Perfluoralkyl-magnesium-Verbindungen durch eine Austauschreaktion mit Magnesiumhalogeniden gewonnen werden:



erhält man auch Trifluormethyl-lithium aus Methyl-lithium:



Die Ausbeute beträgt in diesem Beispiel nur 20%; mit Heptafluorjodpropan lassen sich jedoch 80% Ausbeute erzielen:



Die Lithium-Verbindungen sind ungefähr ebenso reaktionsfähig wie die Magnesium-Verbindungen. Von besonderem Interesse ist die Tatsache, daß sie bei der Überführung in Silicium-Verbindungen sehr viel bessere Ausbeuten liefern:



### Ausblick

Die hier gegebene Übersicht sollte diese neue Seite der Fluor-Chemie nur kurz skizzieren. Die Chemie der genannten Verbindungen wurde keineswegs gründlich diskutiert. Gegenstand der vorliegenden Zusammenfassung sollte es vielmehr nur sein, den Fortschritt, der auf diesem speziellen Gebiet der Fluor-Chemie gemacht wurde, zu beleuchten und es dem Vorstellungsvermögen des Lesers zu überlassen, welche Möglichkeiten sich künftig daraus

ergeben. Die organische Chemie der Fluorverbindungen ist ja eben erst erschlossen worden. Die letzten Jahre brachten jedoch, sowohl in anorganischer wie in organischer Hinsicht, immer mehr die Erfahrung, daß wir zweifellos an der Schwelle zu einem in sich abgeschlossenen Zweig der Chemie stehen, zu reizvollen, neuartigen Erkenntnissen, die letzten Endes weitreichende Auswirkungen für die Industrie und unser tägliches Leben haben werden.

Die dem vorliegenden Aufsatz zugrunde liegenden Arbeiten wurden an der Universität von Cambridge, England, von dem Verfasser und seinen Kollegen, denen er an dieser Stelle dankt, ausgeführt. Besonderer Dank für lange und erfolgreiche Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Trifluormethyl-Derivate des Phosphors, Arsens, Antimons und Selens gebührt Prof. H. J. Emeléus, der die Forschungen auf diesem Gebiet mitgeleitet hat. Weiteren Anteil an den genannten Themen und sonstigen Untersuchungen, die Erwähnung fanden, hatten die Studenten F. W. Bennett, G. R. A. Brandt, A. F. Clifford, J. W. Dale, H. K. El-Shamy, J. Jander, J. M. Kidd, J. Moss, R. C. Paul, E. G. Walaschewski und B. West. Die wichtigsten Hinweise auf frühere Veröffentlichungen findet man unter J. Chem. Soc. (London) 1948, 2188; 1949, 2856, 2948, 2953; 1950, 1966, 2878, 3617; 1951, 102, 584, 603; 1952, 2198, 2552, 3423, 4259; 1953, 1552, 1565, 1748, 1757, 2075, 2372, 3219, 3607, 3761, 4172; 1954, 881, 912, 919.

Eingeg. am 10. April 1954 [A 594]  
(Übersetzt von Dr. H. R. Hensel)

## Physikalisch-chemische Eigenschaften des Fluors

Von Prof. Dr. E. WICKE und Dr. E. U. FRANCK

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

Im folgenden wird ein Überblick über die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Fluors nach neueren Bestimmungen gegeben, wobei vor allem die Dissoziationsenergie, die Brechzahl, die elektrische Polarisierbarkeit, die Zähigkeit und der Molekeldurchmesser sowie die Wärmeleitfähigkeit und Dissoziationsgeschwindigkeit der Fluor-Molekel behandelt werden. Außerdem werden einige Eigenschaften des festen und flüssigen Fluors sowie die Elektronenaffinität und die chemische Aggressivität besprochen.

Vor 140 Jahren erkannten Ampère und Davies als Erste die wahre chemische Natur des Fluorwasserstoffs, und vor etwa 70 Jahren konnte Moissan<sup>1)</sup> zum ersten Male gasförmiges Fluor in nachweisbarer Menge durch Elektrolyse flüssigen Fluorwasserstoffs darstellen. Unsere Kenntnis der Chemie der anorganischen Fluor-Verbindungen ist bis heute vergleichbar geworden mit der der übrigen Halogene. Seit im Lauf des letzten Krieges wasserfreier Fluorwasserstoff und elementares Fluor großtechnisch erzeugte und transportable Produkte geworden sind, ist auch die Zahl der organischen Fluor-Verbindungen derart angestiegen, daß ein eigenes Nomenklatursystem für diese Stoffgattung nötig wurde<sup>2-4)</sup>.

Mit dieser raschen Entwicklung hat die Erforschung der grundlegenden physikalisch-chemischen Eigenschaften des Fluors zeitweilig nicht Schritt halten können. So waren

noch vor vier Jahren die Werte einer Reihe von Stoffkonstanten, die im Falle des Stickstoffs, Sauerstoffs und der höheren Halogene längst gesichert sind, für das Fluor nur ungenau oder gar nicht bekannt<sup>5)</sup>. Als Beispiele seien die Dichte im flüssigen Zustand, die Brechzahl des Gases und die gaskinetischen Eigenschaften erwähnt, sowie die Dissoziationsenergie der Molekel und die Elektronenaffinität der Atome.

In einer Reihe von Forschungsstätten ist in den letzten Jahren an der Ausfüllung dieser Lücken gearbeitet worden. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit soll im folgenden ein Überblick über die neuen Erkenntnisse gegeben werden, wie sie etwa seit dem Erscheinen der von Simons 1950 herausgegebenen Monographiensammlung<sup>6)</sup> erhalten wurden.

### I. Dissoziationsenergie der Fluor-Molekel

#### a) Entwicklung bis 1950

Die bei den übrigen Halogenen so erfolgreichen spektroskopischen Methoden zur direkten Ermittlung der Dissoziationsenergie führten beim Fluor bisher nicht zum Ziel.

<sup>1)</sup> H. Moissan: Das Fluor und seine Verbindungen, dtsh. Ausg. Verlag M. Krayn, Berlin 1900.  
<sup>2)</sup> „Fluorine Chemistry“, Symposium, Ind. Engng. Chem. 39, 236 / 1434 [1947] (Märzheft).  
<sup>3)</sup> H. J. Simons: Fluorine Chemistry, Academic Press, New York 1950, Vol. I.  
<sup>4)</sup> C. Slesser u. S. R. Schram: Preparation, Properties and Technology of Fluorine and Organic Fluorine Compounds, New York 1951.