

Chemie des Schwefeltetrafluorids

VON DR. WILLIAM C. SMITH

FABRICS AND FINISHES DEPARTMENT, EXPERIMENTAL STATION,

E. I. DU PONT DE NEMOURS & CO., WILMINGTON, DEL., USA [*]

In dieser Arbeit wird ein Überblick über die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Schwefeltetrafluorids gegeben. Die Struktur der Verbindung wird diskutiert und die toxikologischen Eigenschaften werden mitgeteilt. Besonders eingehend werden die Reaktionen des SF₄ als Fluorierungsmittel behandelt.

A. Einleitung

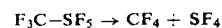
Schwefeltetrafluorid, SF₄, ist ein neuartiges und außerordentlich nützliches Reagens oder Reaktionszwischenprodukt. Seine Existenz war noch 1950 fraglich; in diesem Jahre wurde die Verbindung erstmals isoliert und identifiziert. Seit 1954 ist seine chemische und physikalische Charakterisierung Gegenstand eingehender Untersuchungen. Sie haben gezeigt, daß SF₄ bemerkenswerte physikalische, strukturelle und chemische Eigenschaften aufweist. In präparativer Hinsicht war die Entdeckung besonders wertvoll, daß SF₄ als spezifisches Fluorierungsmittel dienen kann. Die Verbindung wurde außerdem zur Darstellung anderer einfacher Schwefel-Fluor-Verbindungen verwendet (z. B. SF₅Cl und SOF₄), die ihrerseits zahlreiche interessante Reaktionen eingehen. Die Untersuchung der Schwefeltetrafluorid-Chemie hat gezeigt, daß sich mit Hilfe dieses Reagens einerseits zahlreiche neue Fluor-Verbindungen darstellen lassen, und daß es andererseits eine bequeme Darstellungsweise für viele bekannte Substanzen ermöglicht, die durch ältere Fluorierungsmethoden nur schwierig zugänglich waren.

B. Darstellung

Über erste Versuche zur Darstellung des SF₄ berichteten Ruff und Thiel [1]. Sie versuchten vergeblich, die Verbindung durch Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Tetraschwefeltetranitrid oder Schwefeltetrachlorid zu erhalten. Auch die Fluorierung von SCl₄ mit Zinntetrafluorid und Arsenpentafluorid schlug fehl. Später wurden elementarer Schwefel und zahlreiche schwefelhaltige Verbindungen mit den verschiedensten Fluorierungsmitteln und unter den verschiedensten experimentellen Bedingungen umgesetzt. Anscheinend gelang zuerst Ruff und Heinzelmann [2] die Darstellung und Isolierung von unreinem SF₄, wie aus den Eigenschaften einer von ihnen erhaltenen niedrigsiedenden Substanz zu schließen ist, doch wurde die Identität der Verbindung von den Auto-

ren nicht erkannt. Über die gelungene Synthese des SF₄ berichteten erstmals Fischer und Jaenckner [3]; sie erhielten die Verbindung in fragwürdiger Reinheit durch Reaktion zwischen elementarem Schwefel und Kobalt-(III)-fluorid. Untersuchungen anderer Autoren [4–8] führten zu Gemischen verschiedener Schwefelfluoride, die zweifellos SF₄ enthielten, doch wurde dieses nicht isoliert und identifiziert.

Die erste eindeutige Synthese des SF₄ gelang Silvey und Cady [9]. Sie isolierten das Tetrafluorid aus den bei der Zersetzung von F₃C–SF₅ in einer elektrischen Entladung erhaltenen Produkten [10].



Verschiedene andere, aber unbequeme Darstellungsmethoden für SF₄ wurden in der Literatur veröffentlicht. Die thermische Zersetzung von Dischwefeldecafluorid gibt gleiche Mengen SF₄ und SF₆ [11]. Die milde Fluorierung von Schwefelkohlenstoff mit elementarem Fluor lieferte u. a. SF₄ [12,13]. Brown und Robinson stellten das für ihre ausgezeichneten physikalischen Untersuchungen benötigte SF₄ durch Einwirkung von elementarem Fluor auf elementaren Schwefel bei –75 °C dar [14]. Schmidt [15] berichtete, daß ein aus Dischwefeldibromid (S₂Br₂) und Jodpentafluorid erhaltener gelber Festkörper bei der nachfolgenden Behandlung mit Kupferspänen SF₄ ergab, doch zeigte eine Wiederholung dieser Reaktion [16], daß die Einwirkung von JF₅ auf

[*] Gemeinsamer Beitrag vom Central Research Department und vom Fabrics and Finishes Department.

[1] O. Ruff u. C. Thiel, Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 549 (1905).

[2] O. Ruff u. A. Heinzelmann, Z. anorg. allg. Chem. 72, 63 (1911).

[3] J. Fischer u. W. Jaenckner, Angew. Chem. 42, 810 (1929).

[4] O. Ruff u. G. Bahlau, Ber. dtsh. chem. Ges. 51, 1752 (1918).

[5] O. Ruff u. R. Keim, Z. anorg. allg. Chem. 193, 176 (1930).

[6] W. C. Schumb u. E. L. Gamble, J. Amer. chem. Soc. 52, 4302 (1930).

[7] D. M. Yost u. W. H. Claussen, J. Amer. chem. Soc. 55, 885 (1933).

[8] K. G. Denbigh u. R. Whytlaw-Gray, J. chem. Soc. (London) 1347 (1934).

[9] G. A. Silvey u. G. H. Cady, J. Amer. chem. Soc. 72, 3624 (1950).

[10] R. Geballe u. F. S. Linn, J. appl. Physics 21, 592 (1950).

[11] W. R. Trost u. R. L. McIntosh, Canad. J. Chem. 29, 508 (1951).

[12] G. A. Silvey u. G. H. Cady, J. Amer. chem. Soc. 74, 5792 (1952).

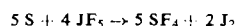
[13] E. A. Tyczkowski u. L. A. Bigelow, J. Amer. chem. Soc. 75, 3523 (1953).

[14] F. Brown u. P. L. Robinson, J. chem. Soc. (London) 3147 (1955).

[15] W. Schmidt, Mh. Chem. 85, 452 (1954).

[16] E. L. Muetterties, unveröffentlicht.

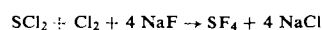
S₂Br₂ direkt Schwefeltetrafluorid liefert. Eine ähnliche Methode, die besonders zur Darstellung eines sehr reinen Produktes dienen kann, besteht in der oxydativen Fluorierung von elementarem Schwefel mit JF₅ bei 200 bis 300 °C [17].



Auch die Einwirkung von Chlortrifluorid auf elementaren Schwefel ergibt SF₄ neben anderen Fluorierungsprodukten [18].

Als günstigste Methoden zur Darstellung von Schwefeltetrafluorid haben sich erwiesen (1) die Reaktion von Schwefel oder schwefelhaltigen Verbindungen mit elementarem Chlor und einem Metallfluorid und (2) die Fluorierung von Schwefeldichlorid mit einem Metallfluorid in einem inerten Reaktionsmedium von hoher Dielektrizitätskonstante. Bei beiden Methoden dient üblicherweise Natriumfluorid als Fluorierungsmittel.

Bei der ersten Darstellungsweise erhitzt man eine schwefelhaltige Substanz mit Chlor und einem Metallfluorid, z. B. Natriumfluorid. Als Schwefel-Lieferant ist besonders das Schwefeldichlorid geeignet [17]; die Reaktion verläuft insgesamt nach der Gleichung:



Ferner lassen sich als schwefelhaltige Ausgangsverbindungen verwenden: elementarer Schwefel, Metallsulfide und Dischwefeldichlorid. Man darf annehmen, daß in diesen Fällen zunächst SCl₂ entsteht, das dann mit den anderen Reaktionspartnern weiter reagiert. Auch Schwefelkohlenstoff kann als Schwefelquelle dienen [19]; als flüchtige Reaktionsprodukte entstehen SF₄ und Halogenmethane.

Als Laboratoriumsmethode eignet sich die von *Tullock* [17] gefundene Darstellungsweise am besten, bei der man Schwefeldichlorid unter Atmosphärendruck in einem Medium hoher Dielektrizitätskonstante mit einem Metallfluorid, beispielsweise Natriumfluorid, erhitzt. Das flüchtige Schwefeltetrafluorid entweicht aus dem Reaktionsgefäß und läßt sich in einer nachgeschalteten Falle mittels Aceton/Trockeneis ausfrieren. Als Reaktionsmedium eignet sich besonders Acetonitril; die Reaktion wird unter Rückfluß (68–72 °C) in konventionellen Glasapparaturen ausgeführt. Voraussetzung für eine möglichst hohe Reinheit und gute Ausbeute ist die Verwendung von trockenem, feingemahlenem Natriumfluorid-Pulver und von frisch destilliertem Schwefeldichlorid.

C. Struktur

Das SF₄-Molekül besitzt die Struktur einer trigonalen Bipyramide, in welcher zwei Fluor-Atome und das einsame Elektronenpaar äquatoriale Positionen und die beiden anderen Fluor-Atome polare Positionen einnehmen.

[17] C. W. Tullock, F. S. Fawcett, W. C. Smith u. D. D. Coffman, J. Amer. chem. Soc. 82, 539 (1960).

[18] H. L. Roberts, Canad. Pat. 634467 (9. Jan. 1962).

[19] W. A. Sheppard, US-Pat. 2972518 (21. Febr. 1961).

men. Dies ergab sich zuerst auf Grund von IR- und Raman-Untersuchungen, die zeigten, daß SF₄ die Symmetrie C_{2v} aufweist. Spätere kernmagnetische Resonanzuntersuchungen bestätigten diese Schlüsse. Schwefeltetrafluorid besitzt damit im Prinzip die gleiche Struktur, wie man sie auch bei anderen Halogeniden von Elementen der 5., 6. und 7. Gruppe des Periodensystems findet und wie sie z. B. für TeCl₄ durch Elektronenbeugungsmessungen nachgewiesen ist [20]. Durch die Messung der kernmagnetischen Resonanz wurde bewiesen, daß das Molekül zwei Paare nicht äquivalenter Fluor-Atome enthält und daß die Spitzen- und die Basisatome bei Zimmertemperatur rasch austauschen [21]. Bei niedrigen Temperaturen ist die Geschwindigkeit des Fluor-Austauschs so klein, daß sie sich durch die Änderung des Kernresonanzspektrums mit der Temperatur gut untersuchen läßt. Die Aktivierungsenergie für den Fluor-Austausch ergab sich zu 4,5 ± 0,8 kcal/Mol.

Kürzlich wurde auch das Mikrowellenspektrum aufgenommen. Die Untersuchungen zeigten, daß ein F–S–F-Winkel 101°33' ± 30' und der andere 186°56' ± 30' beträgt. Die Bindungslänge der nahezu linearen Bindungen beträgt 1,646 ± 0,003 Å, für das äquatoriale Paar ergab sich 1,545 ± 0,003 Å [22].

Bezüglich der Bindungsverhältnisse wurde zunächst die Bindungsfunktion sp³d – wie sie in PF₅ vorliegt – vorgeschlagen. Neuerdings wird indessen angenommen, daß eine völlige Analogie zu PF₅ nicht zu erwarten ist, weil die Schwefel-Orbitale in SF₄ infolge der Anwesenheit eines einsamen Elektronenpaares und infolge der großen Energieunterschiede zwischen den s-, p- und d-Orbitalen des Schwefels andere Hybridisierungsverhältnisse aufweisen sollten. Man hat auf Grund dieser Überlegungen ein Bindungsmodell vorgeschlagen, bei welchem die drei äquatorialen Bindungen sp²-Hybride darstellen und die axialen Bindungen aus p- und d-Orbitalen gebildet werden. Die äquatorialen Bindungen (1,545 Å) haben die Länge normaler S–F-Bindungen, während die polaren Bindungen (1,646 Å) verhältnismäßig lang sind. Zudem beträgt der äquatoriale Bindungswinkel nur 101°33', während er in einer echten trigonalen Bipyramide 120° betragen sollte [22].

Die Anwesenheit eines einsamen Elektronenpaares in SF₄ läßt vermuten, daß die Verbindung einen gewissen basischen Charakter aufweist. Andererseits läßt das Vorhandensein eines leeren 3d-Orbitals im Molekül – unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Schwefel die Koordinationszahl 6 annehmen kann, z. B. in SF₆ – darauf schließen, daß SF₄ auch als Elektronenpaar-Acceptor fungieren kann. Die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Untersuchungen zeigen, daß SF₄ tatsächlich als schwache Lewis-Säure wirken kann, und machen es wahrscheinlich, daß es auch als schwache Base fungieren kann.

[20] D. P. Stevenson u. V. Schomaker, J. Amer. chem. Soc. 62, 1267 (1940).

[21] E. L. Muetterties u. W. D. Phillips, J. Amer. chem. Soc. 81, 1084 (1959); F. A. Cotton, J. W. George u. J. S. Waugh, J. chem. Physics 28, 994 (1958).

[22] W. M. Tolles u. W. D. Gwinn, J. chem. Physics 36, 1119 (1962).

D. Physikalische Eigenschaften

Tabelle 1 enthält die physikalischen Eigenschaften des Schwefeltetrafluorids. Die Werte für die Bildungswärme basieren auf Messungen der Hydrierungs- und Hydrolysewärme.

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften des Schwefeltetrafluorids

	Lit.
$F_p \approx -121,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$	[14]
$K_p \approx -38^\circ\text{C}$	[14]
Dichte bei $200^\circ\text{K} = 1,9191 \text{ g/cm}^3$	[14]
Dichte bei $T^\circ\text{K}$ (170 bis 200°K) $= 2,5471 - 0,00314 T$	[14]
Kritische Temperatur $= 90,9 \pm 0,2^\circ\text{C}$	[17]
Oberflächenspannung bei $200^\circ\text{K} = 25,70 \text{ dyn/cm}$	[14]
Oberflächenspannung bei $T^\circ\text{K}$ (190 bis 230°K) $= 61,36 - 0,1783 T$	[14]
Bildungswärme $= 171,7 \pm 2,5 \text{ kcal/Mol}$; 176 kcal/Mol	[23, 24]
Verdampfungswärme $= 6,32 \text{ kcal/Mol}$	[14]
Trouton-Konstante $= 27,1$	[14]
Dampfdruck (Torr) bei $T^\circ\text{K}$ (160 bis 224°K): $\log p = 8,8126 - 1381 T^{-1}$	[14]
Kubischer Ausdehnungskoeffizient (170 bis 200°K): $0,00170 \text{ Grad}^{-1}$	[14]
Dipolmoment $= 0,632 \pm 0,003 \text{ Debye}$; $1,0 \pm 0,1 \text{ Debye}$	[22, 25]
S-F-Bindungsenergie $\approx 78 \text{ kcal/Mol}$	[23]

E. Reinigung

Eine für viele Reaktionen ausreichende Reinheit des Schwefeltetrafluorids kann man durch Destillation in einer wirksamen Tieftemperatur-Destillationsanlage erzielen [17]. Geringe Mengen an gelöstem Chlor, das durch Anwendung von Schwefelchloriden und/oder elementarem Chlor als Ausgangsmaterialien im SF_4 vorhanden sein kann, lassen sich durch Behandlung mit feinverteiltem Schwefel bei Zimmertemperatur entfernen. Das auf diese Weise dargestellte SF_4 ist zu wenigstens 80 bis 95 % rein. Als hauptsächliche Verunreinigung tritt Thionylfluorid auf. Dieses ist relativ wenig reaktiv und stört normalerweise die Reaktionen des SF_4 nicht; zudem tritt es gewöhnlich als Reaktionsnebenprodukt bei der Fluorierung von Sauerstoff-Verbindungen mit SF_4 auf. Ist eine höhere Reinheit des SF_4 erwünscht, so kann man das Thionylfluorid vom Schwefeltetrafluorid gaschromatographisch abtrennen. Als Adsorbens eignet sich besonders Natriumfluorid, das mit Tetramethylensulfon oder mit Tetraäthylenglycol-dimethyläther überzogen ist. Man erhält bereits bei einem Durchgang durch eine präparative Gaschromatographie-Kolonnen Schwefeltetrafluorid von 98 % oder mehr Reinheit [26]. Kürzlich wurde die Verwendung von Kel-F® [*] auf Chromosorb® [**] als Adsorbens zur gaschro-

[23] J. D. Vaughan u. E. L. Muetterties, J. phys. Chem. 64, 1787 (1960).

[24] Nicholls, Dissertation, Durham University, 1958.

[25] R. E. Dodd u. R. Little, Nature (London) 188, 737 (1960).

[26] J. W. Robson u. W. B. Askew, J. Chromatogr. 7, 409 (1962).

[*] Handelszeichen der M.W. Kellogg Co., Jersey City, N. J., USA.

[**] Handelszeichen der Johns-Manville Corp.

matographischen Auftrennung von Schwefelfluorid-Gemischen vorgeschlagen [27].

Auch Addukte mit Lewis-Säuren (z. B. $\text{SF}_4 \cdot \text{BF}_3$) wurden mit Erfolg zur Reinigung des SF_4 verwendet. Die Natur dieser Addukte und die Methoden, nach denen das SF_4 aus ihnen wieder in Freiheit gesetzt werden kann, werden in einem späteren Abschnitt besprochen.

F. Toxizität und Vorsichtsmaßregeln

Schwefeltetrafluorid besitzt etwa die gleiche Toxizität wie Phosgen, wie sich durch Prüfung der akuten Toxizität mittels Inhalationstest an Mäusen ergibt [28]. Eine vierstündige Exposition bei einer Konzentration von 19,4 ppm war für eines von zwei Tieren tödlich. Alle Tiere, auch die einer Konzentration von 10 ppm eine Stunde lang ausgesetzt, zeigten unregelmäßige Atmung und Zeichen der Erregung. Bei höheren Konzentrationen waren die klinischen Anzeichen stark ausgeprägt, sie bestanden in schneller, mühsamer Atmung, Schwächezuständen, Cyanose und Ausscheidungen aus der Nase. Tiere, die eine tödliche Dosis erhalten hatten, zeigten bei der Autopsie Lungenoedeme. Tiere, die einer sublethalen Dosis ausgesetzt worden waren, zeigten bei der 14 Tage nach der Exposition vorgenommenen Tötung keine pathologischen Veränderungen. Da das Schwefeltetrafluorid sehr toxisch ist und da es bei Gegenwart von Feuchtigkeit leicht unter Bildung von Fluorwasserstoff hydrolysiert, erfordert das Arbeiten mit dieser Verbindung besonders strenge Vorsichtsmaßnahmen.

Schwefeltetrafluorid hydrolysiert rasch, kann aber in Glasapparaturen, die unter Vakuum gut getrocknet wurden, gehandhabt werden. Zur Aufbewahrung des Fluorids sind Bomben aus rostfreiem Stahl zu empfehlen; der Dampfdruck von SF_4 beträgt bei 25°C ungefähr 10 atm. Für Reaktionen mit SF_4 bei erhöhter Temperatur haben sich Autoklaven aus rostfreiem Stahl oder mit einer Hastelloy-C®-Verkleidung bewährt. Eine Überbeschickung solcher Autoklaven ist zu vermeiden, damit bei erhöhter Temperatur keine zu hohen Überdrucke erzeugt werden [28].

G. Fluorierungen mit Schwefeltetrafluorid

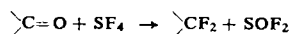
Die selektive Substitution von Sauerstoff- und Schwefel-Atomen durch Fluor in zahlreichen organischen und anorganischen Verbindungstypen hat sich als eine allgemein anwendbare und besonders nützliche Reaktion des Schwefeltetrafluorids erwiesen. Diese und die anderen nachstehend diskutierten Reaktionen des SF_4 ermöglichen die direkte Synthese vieler neuer und bisher unzugänglicher Fluor-Verbindungen.

[27] R. H. Campbell u. B. J. Gudzinowicz, Analatic. Chem. 33, 842 (1961).

[28] New Product Information Bulletin 2b, „Sulfur Tetrafluoride Technical“, Organic Chemicals Department, E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., 1961.

1. Fluorierung organischer Carbonyl- und Hydroxyl-Verbindungen

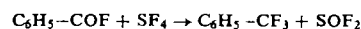
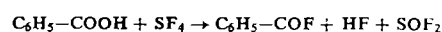
Schwefeltetrafluorid eignet sich besonders zur selektiven Substitution von Carbonyl-Sauerstoff in organischen Verbindungen durch Fluor [29].



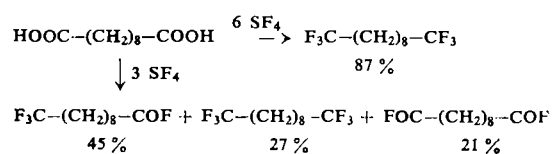
Die Reaktion besitzt einen weiten Anwendungsbereich und kann auf die verschiedensten Carbonyl-Verbindungen, u. a. Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren, angewandt werden.

a) Carbonsäuren

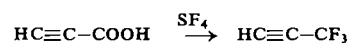
Läßt man eine Carbonsäure mit Schwefeltetrafluorid reagieren, so wird die Carboxyl-Gruppe in eine Trifluormethyl-Gruppe umgewandelt. Diese Umsetzung stellt die allgemeinste und direkteste Methode zur Synthese von Verbindungen mit $-\text{CF}_3$ -Gruppen dar. Das Trifluormethyl-Derivat läßt sich zwar direkt aus der Säure darstellen, doch verläuft die Reaktion, wie nachstehend für Benzoesäure angegeben, in zwei Schritten. Zunächst bildet sich das Acylfluorid, anschließend wird der Carbonyl-Sauerstoff substituiert.



Der erste Schritt läuft gewöhnlich bei Zimmertemperatur oder darunter ab, während der zweite Schritt erhöhte Temperaturen erfordert. Die Anwendungsbreite der Reaktion zur Fluorierung der verschiedensten aliphatischen und aromatischen Carbonsäuren wurde in der Literatur beschrieben [29]. Bei mehrbasischen Säuren kann der Grad der Fluorierung durch die Menge an eingesetztem Schwefeltetrafluorid kontrolliert werden. So kann man etwa aus Sebacinsäure entweder 1.1.1.10.10.10-Hexafluordecan oder 10.10.10-Trifluor-decanoylfluorid als Hauptprodukt gewinnen.



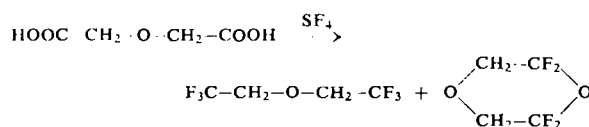
Die ungewöhnliche Spezifität der Reaktion zwischen SF_4 und Carbonyl-Verbindungen zeigt sich u. a. daran, daß Olefin-Doppelbindungen und Acetylen-Dreifachbindungen nicht angegriffen werden. Infolgedessen kann man etwa Trifluormethyl-äthylen und Trifluormethyl-acetylen aus Acrylsäure bzw. Propiolsäure leicht und in guter Ausbeute darstellen.



Andere funktionelle Gruppen, darunter Fluor-, Chlor-, Brom-, Nitro- und Carbomethoxy-Gruppen, werden durch Schwefeltetrafluorid bei Temperaturen bis 160°C gewöhnlich gleichfalls nicht verändert.

[29] W. R. Hasek, W. C. Smith u. V. A. Engelhardt, J. Amer. chem. Soc. 82, 543 (1960).

In einigen Fällen wurden aus den Produkten der Umsetzung zwischen Carbonsäuren und Schwefeltetrafluorid $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrafluoräther isoliert. Beispielsweise ergibt Diglykolsäure 2.2.6.6-Tetrafluor-dioxan neben 2.2.2-Trifluoräthyläther.



Die Fluorierung ist auch möglich, wenn die Carboxyl-Gruppe an einem heterocyclischen Ring steht. Beispielsweise ließ sich 2-Trifluormethyl-5-nitrofuran aus 5-Nitro-2-furancarbonsäure darstellen [30].

Kürzlich wurde auch die Einführung einer Trifluormethyl-Gruppe in ein Steroid nach dieser Methode beschrieben [31]. Die Umwandlung des Lithocholsäure-3-acetats in das Trifluormethyl-Derivat gelang in mäßiger Ausbeute in Methylenchlorid als Lösungsmittel bei Zimmertemperatur, jedoch nur bei Gegenwart größerer Mengen Fluorwasserstoff. Durch Modifizierung der Konzentration an Lewis-Säuren, des Reaktionsmediums und anderer Reaktionsbedingungen ließ sich eine saubere und bequeme Methode zur selektiven Fluorierung von Formyl- und Keto-Gruppen in Steroiden, die außerdem Acetat- und α,β -ungesättigte Keton-Funktionen enthalten, ausarbeiten.

Eine weitere neue Anwendungsmöglichkeit dieser Arbeitstechnik besteht in der Fluorierung von Aminosäuren [32]. Unter den Bedingungen, die man zur direkten Reaktion zwischen Schwefeltetrafluorid und primäre oder sekundäre Aminogruppen enthaltenden Verbindungen benötigt, beobachtet man häufig die Entwicklung von Fluorwasserstoff und die nachfolgende Zersetzung der organischen Verbindung bei der erforderlichen Reaktionstemperatur. Führt man die Reaktion jedoch in flüssigem Fluorwasserstoff aus, so wird die Amino-Gruppe gegen einen Angriff durch SF_4 geschützt. Das Schwefeltetrafluorid kann nunmehr die Carboxyl-Gruppe in der üblichen Weise fluorieren. Die Reaktion wurde auf zahlreiche aliphatische Aminosäuren angewandt und ergab mäßige Ausbeuten. Geht man von einer optisch aktiven Aminosäure aus, so bleibt die optische Aktivität in dem entstehenden Fluoramin erhalten. Unter anderem wurden Glycin, DL-Alanin, DL-Phenylalanin und L-Leucin in dieser Weise fluoriert. Die Verwendung von Fluorwasserstoff als Lösungsmittel hat sich auch zur Erzielung mäßiger bis guter Ausbeuten an Fluorierungsprodukten aus heterocyclischen Verbindungen, wie Picolinsäure, Isonicotinsäure, Chinaldinsäure und 4.5-Imidazol-dicarbonsäure, bewährt.

b) Carbonsäureanhydride, carbonsaure Salze und Säurehalogenide

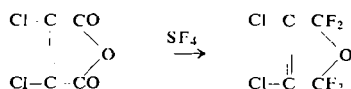
Carbonsäureanhydride, -salze und Acylhalogenide liefern mit Schwefeltetrafluorid die gleichen Produkte wie die Carbonsäuren selbst, doch werden schärfere Reaktionsbedingungen benötigt [29]. Während Phthalsäure bei 120°C ein Gemisch aus o-Bis-(trifluormethyl)-benzol (Ausbeute 43 %) und o-Trifluormethyl-benzoylfluorid (Ausbeute 23 %) ergab, lieferte das Anhydrid bei 180°C nur Phthaloylfluorid (Ausbeute 92 %) und erforderte zur Umwandlung in o-Bis-(trifluormethyl)-benzol (Ausbeute 45 %) eine Temperatur von 350°C . Der Anhydrid-Ring kann auch in der Weise reagieren, daß das Ring-Sauerstoffatom nicht substituiert wird. Beispielsweise ergibt Dichlormaleinsäure-anhydrid bei der Um-

[30] W. R. Sherman, M. Freifelder u. G. R. Stone, J. org. Chemistry 25, 2048 (1960).

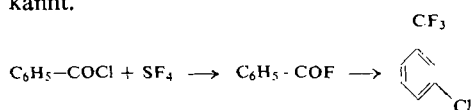
[31] F. Kagan u. D. G. Martin: Abstracts of 140th Meeting of the American Chemical Society, Chicago, Ill., September 1961, S.30M.

[32] M. S. Raasch, J. org. Chemistry 27, 1406 (1962).

setzung mit Schwefeltetrafluorid 3,4-Dichlor-2,2,5,5-tetrafluor-2,5-dihydrofuran.

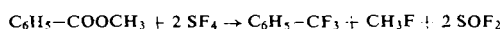


Die Reaktion zwischen Acylfluoriden und Schwefeltetrafluorid liefert, wie zu erwarten, die entsprechenden Trifluormethyl-Derivate. Die Reaktion zwischen Säurechloriden und Schwefeltetrafluorid ist hingegen nicht so eindeutig. Im Falle des Benzoylchlorids besteht die Primärreaktion offenbar im Austausch des Cl gegen F. Es folgt die Substitution der Carbonyl-Gruppe gegen zwei Fluor-Atome sowie eine Chlorierung des Benzolrings. Die Natur des chlorierenden Reagens ist noch unbekannt.



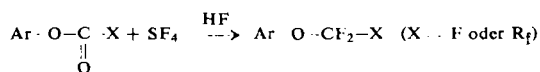
c) Ester

Carbonsäureester erfordern scharfe Reaktionsbedingungen, wenn man sie mit Schwefeltetrafluorid ohne Katalysator reagieren läßt. Man erhält gewöhnlich Trifluormethyl-Verbindungen, wobei wahrscheinlich α,α -Difluoräther und Acylfluoride als Zwischenstufen auftreten [29]. Beispielsweise reagierte Methylbenzoat bei 250 °C nicht; bei 300 °C entstanden Benzotrifluorid und Methylfluorid.



Die Fluorierung von Estern kann, wie man es auch bei Säureanhydriden beobachtet, durch binäre anorganische Fluoride wirksam katalysiert werden. Die Reaktionstemperatur läßt sich auf diese Weise erheblich herabsetzen.

Neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß in manchen Fällen das Carbonyl-Sauerstoffatom eines Esters direkt durch Fluor substituiert werden kann, wobei sich der entsprechende α,α -Difluoräther bildet. Auf dieser Möglichkeit beruht eine allgemeine und direkte Synthese von Aryl-perfluoralkyl-äthern aus Aryl-perfluoralkylcarbonsäureestern bzw. Aryl-fluorcarbonaten und SF_4 in Gegenwart von Fluorwasserstoff als Katalysator [33].



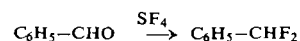
d) Amide

Im Gegensatz zu dem trägen Verhalten der Ester-Gruppe gegen Schwefeltetrafluorid ist die Amid-Gruppe recht reaktionsfähig. Man kann zwei Amid-Typen unterscheiden: solche, die wenigstens eine N-H-Bindung besitzen, und solche, die keine N-H-Bindung besitzen. In der ersten Gruppe wird die Carbonyl-Stickstoff-Bindung gespalten, wodurch ein Acylfluorid entsteht, das Folgereaktionen eingehen kann. So ergeben Benzamid und N-Methyl-benzamid Benzotrifluorid und Benzoyl-

fluorid. Bei Amiden ohne N-H-Bindung kann die Carbonyl-Stickstoff-Bindung gespalten werden oder erhalten bleiben. Man kann in diesen Molekülen zwar den Carbonyl-Sauerstoff durch Fluor-Atome ersetzen, doch ist es schwierig, nach dieser Methode α,α -Difluoramine reproduzierbar herzustellen, und zwar hauptsächlich deshalb, weil die Fluorierungsprodukte chemisch wenig beständig sind.

e) Aldehyde und Ketone

Ein typisches Beispiel für die Einwirkung von Schwefeltetrafluorid auf Aldehyde ist die Darstellung von Benzalfluorid aus Benzaldehyd.



Aldehyde, die keine α -Wasserstoff-Atome besitzen, liefern gewöhnlich hohe Ausbeuten der erwarteten Difluoride. Aliphatische Aldehyde, die α -Wasserstoff-Atome besitzen, sind gegen SF_4 etwas empfindlich, und die Ausbeuten an Difluor-Verbindung sind dementsprechend niedriger [29].

Schwefeltetrafluorid wurde auch zur Fluorierung zahlreicher Ketone angewandt. Zwar sind Ketone mit α -Wasserstoff-Atomen gleichfalls gegen SF_4 empfindlich, doch läßt sich Aceton in guter Ausbeute in 2,2-Difluorpropan umwandeln. Die Fluorierung läßt sich bei Atmosphärendruck unter Rückfluß ausführen, wenn man eine Kältefalle so schaltet, daß die Reaktionspartner nicht aus dem Reaktionsgefäß entweichen können. Besonders empfindlich sind Cyclohexan-Derivate, doch läßt sich Cyclohexanon bei Temperaturen unter 50 °C in 1,1-Difluor-cyclohexan überführen.

Benzophenon ist gegen Schwefeltetrafluorid relativ reaktionsträge, selbst bei wesentlich höheren Temperaturen, als sie für andere Ketone angewandt werden; möglicherweise ist hierfür eine sterische Hinderung der Carbonyl-Gruppe verantwortlich. Man kann aber Diphenyldifluormethan in hoher Ausbeute aus Benzophenon und Schwefeltetrafluorid erhalten, wenn man in Gegenwart eines Katalysators arbeitet. Verwendet man BF_3 , AsF_3 oder TiF_4 , so muß man die Temperatur mäßigen, um ein Verkohlen des Benzophenons zu vermeiden. Bei vicinalen Polyketonen, beispielsweise Benzil oder Diphenyl-triketon, werden alle Keton-Sauerstoffatome durch Fluor ersetzt.

Auch verschiedene neue Fluorsteroid-Typen ließen sich durch Substitution von Keton-Sauerstoffatomen durch Fluor synthetisieren. Auf diese Weise wurden in der Androstan-Reihe das 3,3-Difluor- und das 17,17-Difluor-Derivat sowie 3,3-Difluor- und 20,20-Difluor-Derivate von C_{21} -Steroiden dargestellt. Wie zu erwarten, hängt die Leichtigkeit der Fluorierung, wie sie sich in den Ausbeuten zu erkennen gibt, von der Stellung und der Art der Carbonyl-Funktion ab [34]. Daß solche Fluorierungen selektiv mit Vorteil in Gegenwart überschüssigen Fluorwasserstoffs ausgeführt werden [31], wurde bereits in einem früheren Abschnitt (Fluorierung carboxylgruppen-haltiger Steroide) besprochen.

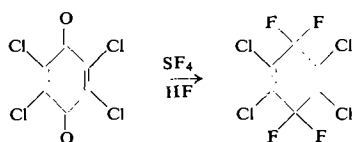
f) Chinone

Manche Chinone, beispielsweise Anthrachinon und Chloranil, reagieren mit Schwefeltetrafluorid in der gleichen Weise wie ein Keton. Sie ergeben Produkte, in denen alle Carbonyl-Sauerstoffatome durch jeweils zwei

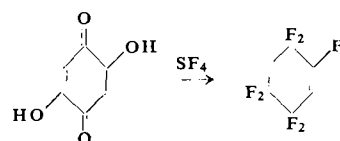
[33] W. A. Sheppard, J. Amer. chem. Soc. 83, 4860 (1961).

[34] J. Tadanier u. W. Cole, J. org. Chemistry 26, 2436 (1961).

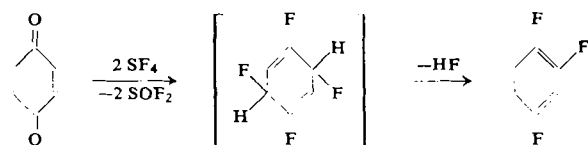
Fluor-Atome substituiert sind. Andere Chinone verhalten sich gegen SF_4 „anomal“. So ergaben einige Hydroxychinone Substanzen, in denen eine HF-Addition



an eine ungesättigte Bindung der Ausgangsverbindung eingetreten war. Beispielsweise erhielt man aus 2,5-Dihydroxychinon 1,3,3,4,4,6,6-Heptafluorocyclohexen.

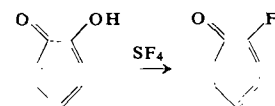


Chinon reagierte bei 200 °C mit SF_4 und HF unter Bildung von 1,2,4-Trifluorbenzol in 30 % Ausbeute. Die Reaktion dürfte über eine 1,4-Fluorierung der α,β -ungesättigten Carbonyl-Gruppen verlaufen, auf die die Abspaltung von einem Molekül HF folgt [29].



g) Hydroxyl-Verbindungen

Verbindungen, die eine Hydroxyl-Gruppe enthalten, reagieren leicht mit Schwefeltetrafluorid unter Ersatz der OH-Gruppe durch Fluor. Wie zu erwarten, besteht zwischen der Acidität der Hydroxyl-Gruppe und der Ausbeute an Reaktionsprodukt ein gewisser Zusammenhang. Carbonsäuren und Sulfonsäuren, die stark saure Hydroxyl-Gruppen enthalten, werden leicht und in hoher Ausbeute in Acyl- bzw. Sulfonyl-fluoride umgewandelt. Polyfluorierte Alkohole des Typs $\text{H}-(\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$ besitzen die nötige Acidität und werden leicht in Polyfluoralkane des Typs $\text{H}-(\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{F}$ übergeführt [35]. Mäßige Ausbeuten an fluorierten Produkten erhält man aus weniger stark sauren Verbindungen, wie Tropolon, das α -Fluortropon ergibt.



Verbindungen, die noch weniger stark sauer sind, wie Methyl-, Äthyl- und Isopropylalkohol, liefern die entsprechenden Alkylfluoride, doch entstehen größere Mengen Alkyläther als Nebenprodukt.

Behandelt man polymere Materialien, die Hydroxyl-Gruppen enthalten, mit Schwefeltetrafluorid, so wird ihre Wasserabstoßung erheblich verbessert [36].

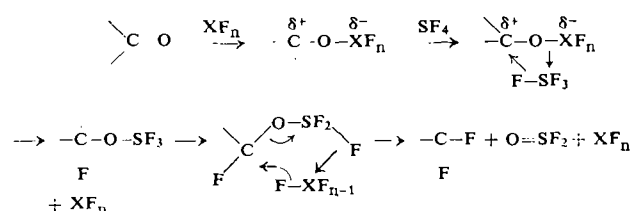
[35] W. R. Hasek u. A. C. Haven jr., US-Pat. 2980740 (18. April 1961).

[36] A. K. Schneider u. J. C. Thomas, US-Pat. 2983626 (9. Mai 1961).

h) Katalyse und Mechanismus

Die Tatsache, daß eine Carbonsäure mit Schwefeltetrafluorid sehr viel leichter reagiert als ihr Anhydrid, führte zu der Feststellung, daß die Reaktion durch Fluorwasserstoff katalysiert wird. Daß Fluorwasserstoff tatsächlich als Katalysator fungiert, wurde dadurch bewiesen, daß die Ausbeute an Diphenyl-difluormethan aus Benzophenon und SF_4 bei Zugabe von weniger als der stöchiometrischen Menge HF von 10 auf 97 % steigt. Andere Fluoride, etwa BF_3 , AsF_3 , PF_5 oder TiF_4 , sind noch wirksamere Katalysatoren.

Das folgende Schema zeigt einen möglichen Reaktionsverlauf für die Substitution eines Sauerstoff-Atoms durch zwei Fluor-Atome:



Als einleitender Schritt ist die Koordination des Fluorids XF_n mit der Carbonyl-Verbindung angenommen, wodurch die Carbonyl-Gruppe polarisiert wird. Der Komplex kann dann in der angegebenen Weise weiter reagieren. Alkohole reagieren mit SF_4 möglicherweise derart, daß zunächst eine Zwischenstufe vom Typ $\text{R}-\text{O}-\text{SF}_3$ entsteht, die mit XF_n ähnlich wie die Zwischenstufe $\text{>CF}-\text{O}-\text{SF}_3$ weiter reagieren kann. Die Rolle des XF_n kann von SF_4 übernommen werden, doch läuft die Umsetzung unter milderen Bedingungen ab, wenn HF, BF_3 , AsF_3 , TiF_4 oder PF_5 als Katalysator XF_n fungieren. Die katalysierende Wirkung einer Substanz sollte von ihrer Lewis-Säurestärke abhängen, d. h. eine je stärkere Lewis-Säure das anorganische Fluorid gegenüber einer Carbonyl-Gruppe ist, desto stärker ausgeprägt sollte seine katalytische Wirkung sein.

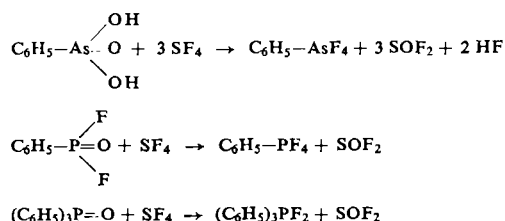
Ein weiterer Hinweis darauf, daß die Reaktion durch Koordination der Carbonyl-Gruppe mit einer Lewis-Säure eingeleitet wird, ergibt sich aus dem Verhalten von Verbindungen, in denen die Carbonyl-Gruppe mit zwei stark elektronenanziehenden Gruppen verbunden ist. In solchen Verbindungen ist der Elektronendonator-Charakter der Carbonyl-Gruppe so sehr vermindert, daß sie sich mit der Lewis-Säure nur noch in recht geringem Umfang koordiniert. Damit derartige Verbindungen reagieren, sollten daher sehr viel schärfere Bedingungen nötig sein als für die Reaktion von Verbindungen ohne elektronenanziehende Gruppen. Dies trifft tatsächlich zu. Verbindungen, in denen Fluoralkyl-Gruppen oder Fluor-Atome an die Carbonyl-Gruppe gebunden sind, reagieren mit SF_4 nur recht träge. So sind zur Umwandlung von 2,2,3,3-Tetrafluor-propionylfluorid in 1H-Perfluorpropan Temperaturen von 250 °C und die Verwendung von BF_3 als Katalysator erforderlich. Ebenso benötigt Carbonylfluorid zur Überführung in Tetrafluorkohlenstoff scharfe Reaktionsbedingungen. Die erforderlichen Reaktionsbedingungen sind sehr viel schärfer, als man sie für Acylfluoride und für Ketone mit elektronenabgebenden Gruppen an der Carbonyl-Gruppe anwenden muß [29].

2. Fluorierung von Organophosphor- und Organarsen-Verbindungen, die Oxo-Gruppen enthalten

Schwefeltetrafluorid eignet sich zur Substitution von doppelt gebundenem Sauerstoff an Phosphor oder Arsen durch zwei Fluor-Atome [37]. Die Reaktion ähnelt

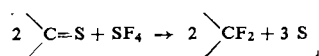
[37] W. C. Smith, J. Amer. chem. Soc. 82, 6176 (1960).

formal der Fluorierung von Carbonyl-Verbindungen. Auch Hydroxyl-Gruppen, die an das Halbmetall gebunden sind, lassen sich durch Fluor-Atome ersetzen, und wie im Falle von carboxylgruppen-haltigen Verbindungen erfolgt diese Substitution bereits bei etwas niedrigeren Temperaturen, als man sie zum Ersatz des doppelt gebundenen Sauerstoffs benötigt. Die nachstehenden Gleichungen geben einige Beispiele.



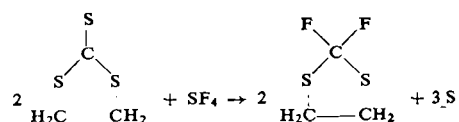
3. Fluorierung organischer Thiocarbonyl-Verbindungen

Die Thiocarbonyl-Gruppe organischer Verbindungen wird durch Schwefeltetrafluorid ähnlich wie die Carbonyl-Gruppe fluoriert. Die Reaktion weicht jedoch insofern von der Umsetzung zwischen SF_4 und Carbonyl-Verbindungen ab, als formal eine Redox-Reaktion der Schwefel-Atome in der Thiocarbonyl-Verbindung und dem Schwefeltetrafluorid erfolgt, wobei elementarer Schwefel entsteht und alle vier Fluor-Atome des SF_4 zur Fluorierung herangezogen werden [38].



Der Reaktionsverlauf ähnelt der Umsetzung zwischen SF_4 und anorganischen Sulfiden, die zum entsprechenden anorganischen Fluorid und elementarem Schwefel führt und die in einem späteren Abschnitt besprochen werden soll.

Die Reaktion hat bisher nicht die gleiche Beachtung gefunden wie die analoge Umsetzung mit Carbonyl-Verbindungen, doch stellt sie eine sehr nützliche präparative Arbeitsmethode dar. So reagiert Äthylen-trithiocarbonat bei 110 °C ohne Katalysatoren gelinde unter Bildung von 2,2-Difluor-1,3-dithiolan in hoher Ausbeute.



Analog wurden Thiuramdisulfide fluoriert und ergaben einen neuen Verbindungstyp, die Dialkyl-trifluormethylamine.

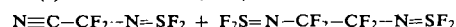
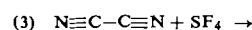
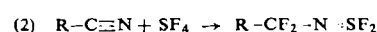
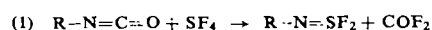
4. Fluorierung von Verbindungen, die Kohlenstoff-Stickstoff-Mehrfachbindungen enthalten

Die Reaktion zwischen Schwefeltetrafluorid und organischen bzw. anorganischen Verbindungen mit Kohlenstoff-Stickstoff-Mehrfachbindungen führt zu Organoimino-schwefeldifluoriden. Diese Verbindungen enthalten vierwertigen Schwefel und besitzen die allgemeine

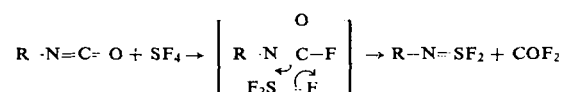
[38] R. J. Harder u. W. C. Smith, J. Amer. chem. Soc. 83, 3422 (1961).

Formel $\text{R}-\text{N}=\text{SF}_2$, wie chemische und physikalische Untersuchungen zeigen [39].

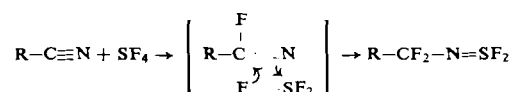
Ausgehend von SF_4 kann man zu drei Typen von Organoimino-schwefeldifluoriden gelangen. Verbindungen des Typs $\text{R}-\text{N}=\text{SF}_2$ erhält man durch die Reaktion zwischen organischen Isocyanaten und Schwefeltetrafluorid (Gleichung 1). Produkte des Typs $\text{R}-\text{CF}_2-\text{N}=\text{SF}_2$ lassen sich aus Nitrilen und SF_4 darstellen (Gleichung 2). Die Umsetzung zwischen Schwefeltetrafluorid und anorganischen Substanzen, die eine Kohlenstoff-Stickstoff-Mehrfachbindung enthalten, ergibt $\text{F}_3\text{C}-\text{N}=\text{SF}_2$. Die Reaktionen des SF_4 mit Verbindungen, die die erforderliche ungesättigte Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung besitzen, sind indessen nicht auf die drei genannten Klassen beschränkt. Organoimino-schwefeldifluoride wurden außerdem durch Umsetzung von Schwefeltetrafluorid mit beispielsweise Benzalanilin und Cyanursäure erhalten. Dicyan ergibt mit SF_4 bei 350 °C sowohl das Mono- als auch das Bis-(iminoschwefeldifluorid), Gleichung (3) [39].



Die Reaktion zwischen Isocyanaten und Schwefeltetrafluorid führt zu Iminoschwefeldifluorid-Derivaten, als Nebenprodukt entsteht Carbonylfluorid. Als Mechanismus wurde – zunächst nur spekulativ – angenommen, daß im ersten Schritt eine Addition des SF_4 an die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung eintritt, worauf eine intramolekulare Umlagerung und die Eliminierung von Carbonylfluorid folgt [39].



Für die Reaktion zwischen Nitrilen und Schwefeltetrafluorid wurde ein ähnlicher Mechanismus vorgeschlagen:



5. Fluorierung organischer Chloride und Bromide

Schwefeltetrafluorid tauscht mit Chlor- und Brommethanen, Chloralkanen, Halogenbenzolen, Cyanurchlorid und Chlorpyrimidinen Halogen aus [40]. Gewöhnlich tritt nur eine teilweise Substitution des Chlors oder Broms durch Fluor ein. Chloralkene und Hexachlorbenzol wurden bei den untersuchten Reaktionstemperaturen oxydativ fluoriert, wobei Chlor-fluoralkane bzw. Chlor-fluorcyclohexene entstanden. Die Untersuchung der Fluorierung von Tetrachlorkohlenstoff und Tetrabromkohlenstoff zeigte, daß Brom leichter durch Fluor ersetzt wird als Chlor. Die Anwendung von SF_4 für solche Halogenaustauschreaktionen wird dadurch etwas eingeschränkt, daß gelegentlich Gemische teilweise fluorierter Produkte entstehen. Allerdings lassen sich

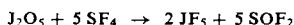
[39] W. C. Smith, C. W. Tullock, R. D. Smith u. V. A. Engelhardt, J. Amer. chem. Soc. 82, 551 (1960).

[40] C. W. Tullock, R. A. Carboni, R. J. Harder, W. C. Smith u. D. D. Coffman, J. Amer. chem. Soc. 82, 5107 (1960).

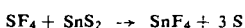
gewisse chlorhaltige Verbindungsklassen leicht und in guter Ausbeute fluorieren. Besonders interessant ist in dieser Hinsicht die Synthese von Fluorpyrimidinen aus den entsprechenden Chlor-Derivaten.

6. Fluorierung anorganischer Oxyde, Sulfide und Carbonyle

Schwefeltetrafluorid eignet sich hervorragend zur Darstellung zahlreicher anorganischer Fluoride, indem man Sauerstoff oder Schwefel in anorganischen Verbindungen ersetzt [41]. Beispiele für die Synthese binärer Fluoride aus Oxyden sind UF_6 , WF_6 , JF_5 , ScF_4 und GeF_4 .

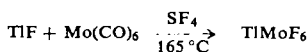
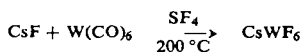
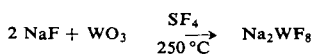
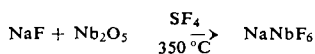


Gewöhnlich entsteht bei diesen Reaktionen Thionylfluorid als wichtigstes Nebenprodukt. Geht man hingegen von Sulfiden aus, so ist elementarer Schwefel das zweite Reaktionsprodukt.



Die Darstellung von Selentetrafluorid, Molybdänhexafluorid und Wolframhexafluorid aus den Oxyden ist die beste bekannte Methode zur Darstellung dieser Verbindungen. Analog synthetisiert man reines wasserfreies Zinntetrafluorid am besten aus dem Sulfid. Diese Fluorierungstechnik hat sich ferner auch zur Herstellung bestimmter Oxyfluoride bewährt. So läßt sich Chromylfluorid (CrO_2F_2) leicht gewinnen, wenn man SF_4 bei 5°C über wasserfreies CrO_3 leitet [42].

Die Synthese ternärer Fluoride mit SF_4 wurde bisher erst in orientierenden Versuchen studiert, bietet aber offenbar einen vielversprechenden Weg zu einer Reihe neuartiger anorganischer Fluoride [43,44]. Die Reaktion wurde in der Weise ausgeführt, daß man SF_4 mit Gemischen aus einwertigen Metallfluoriden und Metalloxyden, -sulfiden oder -carbonylen reagieren ließ. Die nachstehenden Gleichungen geben einige typische Beispiele wieder:



Normalerweise tritt bei der Bildung des komplexen Fluorids kein Wertigkeitswechsel ein. Die Reaktionen mit Molybdän- und Wolframhexacarbonyl ergaben jedoch durchweg Produkte, in denen diese Metalle zur Oxydationsstufe +5 oxydiert waren. Offensichtlich erfordert dieser Aspekt der Schwefeltetrafluorid-Chemie noch erhebliche Forschungsarbeit.

Die Reaktion zwischen Schwefeltetrafluorid und Uran-(VI)-oxyd stellt eine bequeme Methode zur Synthese von

[41] A. L. Oppegard, W. C. Smith, E. L. Muetterties u. V. A. Engelhardt, J. Amer. chem. Soc. 82, 3835 (1960).

[42] H. L. Krauss u. F. Schwarzbach, Chem. Ber. 94, 1205 (1961).

[43] R. D. W. Kemmitt u. D. W. A. Sharp, J. chem. Soc. (London) 2496 (1961).

[44] W. C. Smith, US-Pat. 2904398 (15. Sept. 1959).

Uranhexafluorid im Laboratorium dar [41,45]. Auch Plutoniumtetrafluorid läßt sich durch Fluorierung des entsprechenden Oxyds mit Schwefeltetrafluorid bei 500°C leicht erzeugen.

H. Oxydation des Schwefeltetrafluorids

1. Oxydation durch anorganische Oxyde und Oxyfluoride

Anorganische Oxyde, die stark oxydierende Eigenschaften besitzen, reagieren mit Schwefeltetrafluorid zu Schwefeloxytetrafluorid, SOF_4 . Daß man sehr starke Oxydationsmittel braucht, zeigt sich zum Beispiel daran, daß Selendioxyd mit SF_4 nur unter Ligandenaustausch reagiert und demnach das SF_4 nicht oxydieren kann. Die Oxydation gelingt nur, wenn man bei erhöhter Temperatur in geschlossenen Gefäßen arbeitet und dabei Metalloxyde wie CrO_3 oder CeO_2 verwendet [46]. Wie bereits besprochen, führt die Behandlung von CrO_3 mit SF_4 bei Atmosphärendruck nur zur Bildung des flüchtigen Chromylfluorids.

Die genannten Metallfluoride sind indessen keine spezifischen Reagentien zur Oxydation von SF_4 zu SOF_4 . Vielmehr entstehen normalerweise nebenher erhebliche Mengen an Thionylfluorid (SOF_2), Sulfurylfluorid (SO_2F_2) und Schwefelhexafluorid. Die beiden zuletzt genannten Verbindungen bilden sich vermutlich hauptsächlich durch Disproportionierung des SOF_4 unter den zur Oxydation erforderlichen scharfen Reaktionsbedingungen [47]. Gewisse Stickoxyde und ihre Salze eignen sich besser als Oxydationsmittel, da sich die Bildung dieser Nebenprodukte dadurch einschränken läßt. In diesen Systemen findet sich jedoch ein erheblicher Teil des SOF_4 in einem korrodierend wirkenden Festkörper unbekannter Struktur, aus dem es sich nur schwierig freisetzen läßt. Die beste spezifische Darstellungsmethode für SOF_4 besteht in der Umsetzung von SF_4 mit Sauerstoff bei 200°C in Gegenwart von NO_2 als Katalysator [46]. Dieses Verfahren liefert routinemäßig SOF_4 -Ausbeuten von 75 bis 80 % bei gleichem Umsetzungsgrad. Es bestehen gewisse Anhaltspunkte dafür, daß bei diesem Prozeß das SF_4 durch NO_2 oxydiert wird, so daß das NO_2 als echter Katalysator wirkt. Neuere Arbeiten [48,49] haben gezeigt, daß SOF_4 ein brauchbares chemisches Reagens darstellt.

Schwefeltetrafluorid wird bei 128°C durch Peroxydisulfuryl-difluorid ($\text{FSO}_2\text{--O--O--SO}_2\text{F}$) oxydiert, wobei nur ein Reaktionsprodukt entsteht, welches beide Ausgangspartner enthält. Offenbar handelt es sich bei dieser Verbindung um Tetrafluor-bis-(fluorsulfonato)-schwefel(VI), $\text{F}_4\text{S}(\text{OSO}_2\text{F})_2$ [52]. Sie ist damit das einzige be-

[45] C. E. Johnson, J. Fischer u. M. J. Steindler, J. Amer. chem. Soc. 83, 1620 (1960).

[46] W. C. Smith u. V. A. Engelhardt, J. Amer. chem. Soc. 82, 3838 (1960).

[47] W. J. Middleton, US-Pat. 2912307 (10. Nov. 1959).

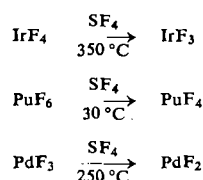
[48] F. Seel u. G. Simon, Angew. Chem. 72, 709 (1960).

[49] R. Cramer u. D. D. Coffman, J. org. Chemistry 26, 4010, 4164 (1961).

kannte Schwefelfluorid-Derivat der Koordinationszahl 6, in welchem der Schwefel mit zwei Sauerstoff-Atomen verbunden ist. Sicherlich wird die Darstellung und Charakterisierung anderer Verbindungen mit dieser neuartigen Atomanordnung am sechswertigen Schwefel Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

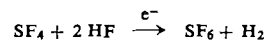
2. Oxydation durch Metallfluoride

Einige wenige Metallfluoride können SF_4 zu SF_6 oxydieren. Als Verfahren zur Darstellung des Schwefelhexafluorids eignen sich diese Reaktionen nicht, doch bieten sie in manchen Fällen eine einfache Möglichkeit zur Synthese niederwertiger Metallfluoride [45, 50, 51]. Einige Reaktionen dieses Typs sind nachstehend zusammengestellt:



3. Elektrolytische Oxydation

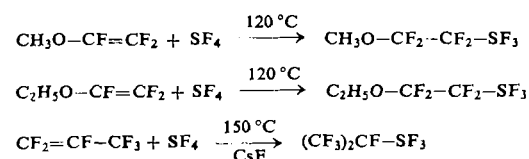
Die Elektrolyse eines flüssigen Gemischs aus Schwefeltetrafluorid und Fluorwasserstoff gibt Schwefelhexafluorid in hoher Ausbeute [53].



Man arbeitet vorteilhafterweise bei Temperaturen unter -40°C mit Gleichstrom von 0,5 bis 1,1 A und 34 bis 72 V.

I. Addition von Schwefeltetrafluorid an Fluorolefine

Die Synthese von Organoimino-schwefeldifluoriden durch Addition von SF_4 an Verbindungen mit Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindungen wurde bereits in einem früheren Abschnitt besprochen. Im Gegensatz dazu addiert sich Schwefeltetrafluorid an olefinische Doppelbindungen nur in sehr speziellen Fällen. Die drei bisher bekannten Reaktionen dieses Typs sind nachstehend zusammengestellt [54, 55]:



[50] N. Bartlett u. M. A. Hepworth, Chem. and Ind. (London), 1425 (1956).

[51] P. L. Robinson u. G. J. Westland, J. chem. Soc. (London) 4481 (1956).

[52] J. M. Shreeve u. G. H. Cady, J. Amer. chem. Soc. 83, 4521 (1961).

[53] E. H. Man, US-Pat. 2964476 (15. Sept. 1959).

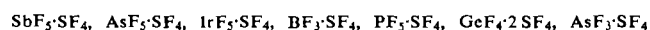
[54] W. R. Hasek, US.-Pat. 2928870 (15. März 1960).

[55] R. M. Rosenberg u. E. L. Muetterties, J. inorg. nucl. Chem., im Druck.

Diese Untersuchungen bilden wichtige Beiträge zu dem in rascher Ausdehnung befindlichen Gebiet der Chemie von Schwefelfluorid-Derivaten, über das kürzlich zusammenfassend berichtet wurde [56].

J. Addukte zwischen Schwefeltetrafluorid und anorganischen Fluoriden

Schwefeltetrafluorid reagiert mit gewissen anorganischen Fluoriden, welche den Charakter von Lewis-Säuren besitzen, unter Bildung fester „Addukte“ [22, 41, 51, 57-61]. Bekannt sind folgende Addukte, die nachstehend in der Reihenfolge abnehmender Stabilität zusammengestellt sind:



Die großen Unterschiede in den thermischen Stabilitäten dieser Verbindungen zeigen sich z. B. daran, daß die zuerst genannte Verbindung ($\text{SbF}_5 \cdot \text{SF}_4$) bei 253°C schmilzt, während das letzte Glied der Reihe ($\text{AsF}_3 \cdot \text{SF}_4$) oberhalb etwa 20°C leicht in die Bestandteile dissoziiert.

Frühere Bearbeiter [57] nahmen an, daß es sich bei diesen Verbindungen einfach um Komplexe aus Lewis-Säure und Lewis-Base des Typs $\text{F}_4\text{S} \rightarrow \text{BF}_3$ handelt. Diese Ansicht wurde von Cotton und George [60] kritisiert, die darauf hinwiesen, daß Phosphortrifluorid nicht mit Bortrifluorid reagiert und daß SF_4 ein schwächerer Elektronendonator als PF_3 sein sollte, da das zusätzlich vorhandene Fluor-Atom die Basizität des einsamen Elektronenpaares herabsetzen sollte. Da andererseits Verbindungen wie BF_3 , AsF_5 , SbF_5 usw. zur Aufnahme eines Fluorid-Ions in der Lage sind (wobei z. B. BF_4^- entsteht), schlugen sie eine Formulierung des Typs $\text{SF}_3^+ \text{BF}_4^-$ vor. Seel und Detmer [59] lieferten durch Aufnahme des IR-Spektrums eines dünnen Films des SF_4 - BF_3 -Addukts auf einer Steinsalzplatte einen experimentellen Beweis für diese Struktur. Das Spektrum enthält eine starke Bande bei 1050 cm^{-1} , die für BF_4^- typisch ist. Weiter wurde ein Dublett bei 908 und 940 cm^{-1} beobachtet, das durch Vergleich mit dem isoelektronischen PF_3 -Molekül dem SF_3^+ -Ion zugeordnet wurde. Eine Strukturbestimmung des SbF_5 -Addukts ist bis jetzt noch unvollständig, doch sprechen die Symmetrieverhältnisse für die ionische Formulierung $\text{SF}_3^+ \text{SbF}_6^-$ [61].

Während also vieles darauf hindeutet, daß die festen Addukte ionisch gebaut sind, weiß man über den Charakter dieser Verbindungen in Lösung bisher so gut wie nichts. Unglücklicherweise gibt es zur Untersuchung solcher Systeme keine einfachen Methoden; die festen Addukte sind gegen viele potentielle Lösungsmittel außerordentlich aggressiv, während sie in den meisten Solventien, mit denen sie nicht reagieren, unlöslich sind. Das einzige System, welches bisher untersucht wurde, ist die Lösung des SF_4 - AsF_3 -Addukts in flüssigem Arsentrifluorid. Messungen der kernmagnetischen Resonanz ergaben keinen Hinweis darauf, daß die Lösung AsF_4^- -Ionen enthält, noch zeigte sich im Gebiet der SF_3 -Absorption irgendeine neue Bande, die man dem SF_3^+ -Ion hätte

[56] H. L. Roberts, Quart. Rev. (Chem. Soc., London) 15, 30 (1961).

[57] N. Bartlett u. P. L. Robinson, Chem. and Ind. (London) 1351 (1956); Proc. chem. Soc. (London) 230 (1957).

[58] N. Bartlett u. P. L. Robinson, J. chem. Soc. (London) 3417 (1961).

[59] F. Seel u. O. Detmer, Z. anorg. allg. Chem. 301, 113 (1959).

[60] W. C. Smith u. E. L. Muetterties, US-Pat. 3000694 (19. Sept. 1961).

[61] F. A. Cotton u. J. W. George, J. inorg. nucl. Chem. 7, 397 (1958).

