

FRITZ SEEL, KURT BALLREICH und WILHELM PETERS

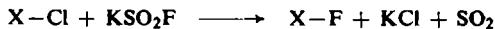
**Darstellung anorganischer Fluorverbindungen
mittels Benzoylfluorids (und Benzolsulfofluorids)**

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart
(Eingegangen am 23. April 1959)

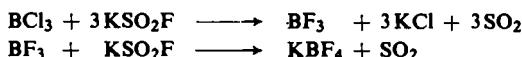
Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. St. Goldschmidt zum 70. Geburtstag gewidmet

Anorganische Fluorverbindungen des Siliciums, Phosphors und Schwefels lassen sich durch Umsetzung der entsprechenden Chloride mit *Benzoylfluorid* gewinnen; die Bereitschaft des *Benzolsulfofluorids*, Fluor auszutauschen, ist wesentlich geringer. Das Verfahren stellt eine wertvolle Ergänzung der *Fluorsulfat*-Methode dar.

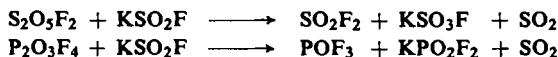
In jüngster Zeit wurde mehrfach über die Darstellung anorganischer und organischer Fluorverbindungen mittels *Kaliumfluorsulfat* berichtet^{1,2)} welche nach der Gleichung



verläuft, sofern ein Chlorid Ausgangsprodukt ist. Zahlreiche Versuche zeigten hierbei, daß es sich um ein präparatives Verfahren großer Anwendungsbreite handelt, das fast stets zum Ziele führt, wenn das durch Fluor zu ersetzende Halogen genügend „anion-aktiv“ ist. Lediglich in bestimmten Fällen führt die Methode nicht zu den gewünschten Produkten. So ist es nicht möglich, aus Bor- oder Siliciumchlorid mittels KSO_2F Bor- bzw. Siliciumfluorid darzustellen, weil sich komplexbildende Fluoride mit dem Fluorsulfat zu den Salzen der entsprechenden Fluorosäuren umsetzen:



Die Sauerstoffbrücke von Di....säurefluoriden wird durch Kaliumfluorsulfat aufgespalten; deshalb gelang es nicht, *Disulfuryl*- und *Diphosphorylchlorid*³⁾ in die entsprechenden Fluoride umzuwandeln:



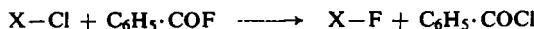
Gelegentlich können sich auch Reduktions- oder Oxydationsleistungen des als Nebenprodukt gebildeten Schwefeldioxyds störend auswirken. So entstehen bei der Umsetzung von „*Siliciumchloroform*“ mit KSO_2F nur in sehr geringem Ausmaße $SiHFCl_2$ und $SiHF_2Cl$, weil SO_2 auf die $Si-H$ -Bindung oxydierend wirkt³⁾. Endlich ist die Abtrennung des Schwefeldioxyds mühevoll, wenn dessen Flüchtigkeit von der des gewünschten Fluorids nicht allzu verschieden ist. (Ein Beispiel hierfür ist die Darstellung von *Acetylfluorid* aus Acetylchlorid.)

¹⁾ F. SEEL und L. RIEHL, Z. anorg. allg. Chem. **282**, 293 [1955].

²⁾ F. SEEL und J. LANGER, Z. anorg. allg. Chem. **295**, 316 [1958]; Chem. Ber. **91**, 2553 [1958]; F. SEEL und K. BALLREICH, ebenda **92**, 344 [1959].

³⁾ Unveröffentlichte Versuche von K. BALLREICH und L. RIEHL.

Wir suchten deshalb nach einem Fluorüberträger, der diese Nachteile nicht besitzt, und fanden einen solchen im *Benzoylfluorid*, das die an die gesuchte Substanz gestellten Anforderungen erfüllte: Es ist relativ schwer flüchtig (Sdp. 155°/760 Torr), im Gegensatz zum Kaliumfluorid nicht komplexbildend⁴⁾, wirkt nicht oxydierend und übt auch auf Sauerstoffbrücken keine spaltende Wirkung aus. Mittels Benzoylfluorids ließen sich Chlorverbindungen des Bors, Siliciums, Phosphors und Schwefels bereits unterhalb von 100° in Fluorverbindungen umwandeln:



Bei Einsatz mehrwertiger Chloride entwichen aus dem homogenen Reaktionsgemisch zunächst flüchtige „teilfluorierte“ Produkte. Um in diesen Fällen einen vollständigen Halogenaustausch zu erzielen, mußte eine Apparatur entwickelt werden, die es gestattete, die Umsetzungen im „Kreislauf“ mehrfach auszuführen (vgl. Versuchsteil!).

Mit besonders günstigem Ergebnis verlief die Benzoylfluoridreaktion bei Chlorverbindungen des *Phosphors* (PCl_3 , PCl_5 , $POCl_3$). *Phosphorpentachlorid* setzte sich schon bei 40° bei *einmaliger* Einwirkung eines geringen Überschusses von Benzoylfluorid zu einem Gasgemisch um, das zu wenigstens 96% aus *Phosphorpentafluorid* bestand. Es dürfte sich hier um die einfachste der bisher bekannt gewordenen Darstellungsmethoden für PF_5 handeln.

Thionylchlorid ließ sich in der Kreislaufapparatur mit Benzoylfluorid nur langsam, *Sulfurylchlorid* (infolge Dissoziation in Schwefeldioxyd und Chlor bei der erforderlichen Reaktionstemperatur) überhaupt nicht umsetzen. Dagegen erwies sich das Benzoylfluoridverfahren bei der Darstellung des *Disulfurylfluorids*, $S_2O_5F_2$, aus Disulfurylchlorid recht leistungsfähig⁵⁾. ($S_2O_5F_2$ ist bisher aus Schwefeltrioxyd und Antimonpentafluorid⁶⁾, Fluorsulfonsäure und Arsenpentoxyd⁶⁾, Fluorsulfonsäure und Chloryan⁷⁾, sowie aus Calciumfluorid und Schwefeltrioxyd im Überschub⁸⁾ erhalten worden.) Die Umsetzung ließ sich bei 130° durchführen. Infolge teilweiser Zersetzung des Disulfurylchlorids in Schwefeltrioxyd, -dioxyd, Sulfurylchlorid und Chlor konnten nur 50% der erwarteten Ausbeute an Disulfurylfluorid erhalten werden; im Hinblick auf die Ergebnisse anderer Verfahren und die Zugänglichkeit der Ausgangsprodukte ist dies jedoch befriedigend. Binäre Chlorverbindungen des Schwefels wie SCl_2 , S_2Cl_2 , SCl_4 und das Additionsprodukt $SCl_4 \cdot AlCl_3$ ⁹⁾ = $SCl_3^{+} \cdot AlCl_4^{-}$ ¹⁰⁾ reagierten mit Benzoylfluorid nicht.

Während sich *Siliciumtetrachlorid* mit Benzoylfluorid ohne weiteres zu Siliciumtetrafluorid und Siliciumchlorofluoriden umsetzen ließ, reagierten Methyltrichlor- und Dimethyldichlorsilan überraschenderweise auch in der Kreislaufapparatur bei

⁴⁾ Nach unseren Erfahrungen ist es möglich, daß Benzoylfluorid mit Arsen- und Antimonpentafluorid Komplexverbindungen bildet.

⁵⁾ Vgl. auch F. SEEL und K. BALLREICH, Angew. Chem. 71, 372 [1959].

⁶⁾ E. HAYEK und W. KOLLER, Mh. Chem. 82, 942 [1951]; E. HAYEK, A. AIGNESBERGER und A. ENGELBRECHT, ebenda 86, 735 [1955].

⁷⁾ R. APPEL und G. EISENHAUER, Angew. Chem. 70, 742 [1958].

⁸⁾ E. L. MUETTERTIES und D. D. COFFMAN, J. Amer. chem. Soc. 80, 5914 [1958].

⁹⁾ O. RUFF, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 1749 [1901]; O. RUFF und H. GOLLA, Z. anorg. allg. Chem. 138, 19 [1924].

¹⁰⁾ W. L. GROENEVELD, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 75, 594 [1956].

unter Normaldruck erreichbaren Temperaturen nicht (durch KSO_2F werden die Chlorsilane rasch und vollständig fluorsubstituiert). Die Umsetzung von CH_3SiCl_3 mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{COF}$ gelang erst nach Zusatz von *Antimonpentafluorid*. Man kann hieraus schließen, daß bei den Reaktionen mit Benzoylfluorid die Komplexbildung eine wesentliche Rolle spielt.

Im Gegensatz zu Phosphortrichlorid ließ sich auch *Arsentrichlorid* nicht mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{COF}$ zur Reaktion bringen; jedoch konnte andererseits gezeigt werden, daß sich Arsenfluorid (ebenso wie Antimontrifluorid!) mit Benzoylchlorid zu Benzoylfluorid umsetzt. Bei Versagen des Benzoylfluoridverfahrens ist also im einzelnen zu untersuchen, ob dies auf einer kinetischen Hemmung oder darauf beruht, daß die Reaktion im umgekehrten Sinne verläuft.

Schließlich gelang es auch nicht, mittels Benzoylfluorids an Kohlenstoff gebundenes Halogen in Fällen auszutauschen, bei welchen dies mit Kaliumfluorsulfat möglich ist. So setzten sich Acetylchlorid und Cyanurfluorid mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{COF}$ nicht um. (Acetylfluorid läßt sich aus Benzoylfluorid und *Essigsäure*¹¹⁾ in sehr vorteilhafter Weise gewinnen.) Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, daß Benzoylfluorid ein trägeres Fluorierungsmitel ist als Kaliumfluorsulfat. Dies ist im Hinblick darauf, daß es aus KSO_2F erhalten werden kann, nicht überraschend! Das Benzoylfluoridverfahren ist gleichwohl eine wertvolle Ergänzung der Fluorsulfatmethode, indem es gerade dort sehr vorteilhaft ist, wo letztere Schwierigkeiten bereitet. Besonders sei darauf hingewiesen, daß Benzoylfluorid mittels KSO_2F leicht aus dem anfallenden Benzoylchlorid regeneriert werden kann, und daß das Reagenz keineswegs chlorkfrei zu sein braucht. Es bedeutet deshalb auch keinen Verlust, wenn es im Überschuß eingesetzt wird. Mit einem relativ kleinen Vorrat von Benzoylfluorid-Chlorid-Gemisch und genügend Kaliumfluorsulfat zu dessen Regeneration lassen sich beliebige Mengen der im Ver- suchsteil beschriebenen Fluorverbindungen erzeugen.

Nach den erfreulichen Erfahrungen mit Benzoylfluorid wurden auch einige Versuche mit *Benzolsulfosfluorid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{F}$, durchgeführt, die jedoch ergaben, daß das Sulfonsäurefluorid — bei Umsetzung mit Chlorverbindungen — ein weit weniger wirkungsvoller Fluorüberträger ist als das Carbonsäurefluorid. Zumeist konnte mit Benzolsulfosfluorid selbst bei längeren Versuchszeiten kein Fluoraustausch erzielt werden. Lediglich bei der Umsetzung mit Disulfurylchlorid fand ein teilweiser Halogenaustausch statt, und es konnte auf diese Weise das bereits von ENGELBRECHT¹²⁾ beschriebene *Disulfurylchlorfluorid*, $\text{S}_2\text{O}_5\text{ClF}$, dargestellt werden.

Für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung dieser Untersuchungen danken wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE.

¹¹⁾ A. I. MASHENTSEV, J. Gen. Chem. (USSR) 16, 203 [1946]; C. A. 1947, 706.

¹²⁾ A. ENGELBRECHT, Z. anorg. allg. Chem. 273, 269 [1953].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

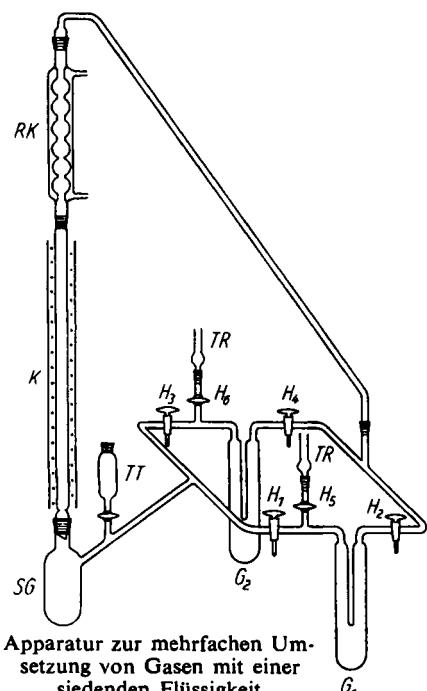
Im folgenden ist die Darstellung der Fluorverbindungen PF_5 , PF_3 , POF_3 , CH_3SiF_3 , $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ und $\text{S}_2\text{O}_5\text{ClF}$ mittels Benzoylfluorids bzw. Benzolsulfofluorids eingehender beschrieben.

Phosphorpentafluorid (Schmp. -93.8° , Sdp. -84.6° ¹³⁾): Die verwendete Glasapparatur besteht aus einem Kolben mit Tropftrichter und Gasableitungsrohr und hieran angeschlossenen 4 U-förmigen Kondensationsgefäßen, von denen das erste und vierte mit Trockeneis, das zweite und dritte mit flüssiger Luft gekühlt werden. Zur Fernhaltung feuchter Luft kann außer dem letzten Kondensationsgefäß noch ein Trockenrohr angeschlossen werden. Eine gute Durchmischung der Reaktionspartner erzielt man am einfachsten mit Hilfe eines Magnetrührers. Kolben und Tropftrichter werden mit *Phosphorpentachlorid* bzw. *Benzoylfluorid* im Gewichtsverhältnis 1:3.4 (Mol.-Verhältnis 1:5.5) beschickt. Danach kann man das Benzoylfluorid langsam in den Reaktionskolben einfließen lassen. Die sofort einsetzende Reaktion kann durch in kleineren Zeitabschnitten wiederholtes Kühlen mit Wasser so reguliert werden, daß die Gasentwicklung mit mäßiger Geschwindigkeit verläuft. Das Fortschreiten der Reaktion ist infolge des allmählichen Verschwindens des festen Stoffes bequem zu beurteilen. Im ersten Kondensationsgefäß befinden sich nach Abschluß des Versuches nur Spuren kondensierter Gase und etwas Benzoylfluorid. Das gewünschte Reaktionsprodukt ist im zweiten

Kondensationsgefäß enthalten. Zur Reinigung wird es durch Erwärmen mit einem Alkohol/Trockeneis-Kältebad bei Normaldruck in das dritte Kondensationsgefäß umdestilliert. Das abermals kondensierte Gas ist bei sorgfältigem Arbeiten chlорfrei.

In einem besonderen Versuch wurde das im zweiten Kondensationsgefäß gesammelte Primärprodukt vollständig hydrolysiert und das Atomverhältnis P:Cl analytisch bestimmt. Es ergab sich hierfür der Wert 26.93. Mit der Annahme, daß das Chlor ausschließlich PCl_4 entstammte, läßt sich errechnen, daß zu 96.3 Mol-% bereits nach einmaligem Umsatz PF_5 vorlag.

Phosphortrifluorid (Schmp. -151° , Sdp. -101° ¹⁴⁾) und *Phosphoroxyfluorid* (Schmp. -39.8° , Sdp. -39.4° ¹⁵⁾): Zur Darstellung der reinen chlорfreien Fluorverbindungen müssen die bei der Umsetzung der Phosphortrichloride entstehenden Primärprodukte PFCl_2 (Sdp. 13.9° ¹⁴⁾), PF_2Cl (Sdp. -47.3° ¹⁴⁾) bzw. POFCl_2 (Sdp. 52.9° ¹⁵⁾), POF_2Cl (Sdp. 3.1° ¹⁵⁾) wiederholt durch siedendes *Benzoylfluorid* geleitet werden.



Apparatur zur mehrfachen Umsetzung von Gasen mit einer siedenden Flüssigkeit

Dies ermöglicht die abgebildete „Kreislaufapparatur“; ihre wesentlichen Teile sind das Siedegäß SG, die etwa 30 cm lange Füllkörperkolonne K, welche durch elektrische Widerstände

¹³⁾ R. LINKE und W. ROHRMANN, Z. physik. Chem., Abt. B 35, 256 [1937].

¹⁴⁾ H. S. BOOTH und A. R. BOZARTH, J. Amer. chem. Soc. 61, 2927 [1939].

¹⁵⁾ H. S. BOOTH und F. B. DUTTON, J. Amer. chem. Soc. 61, 2937 [1939].

heizung auf etwa 140° erwärmt wird, der mit Leitungswasser gespeiste Rückflußkühler RK und zwei durch ein Rohrquadrat mit Hähnen (H) miteinander verbundene Kondensationsgefäße (G), in welchen die gasförmigen Reaktionsprodukte mit flüssiger Luft ausgefroren werden können. Durch passende Einregulierung der Hähne ist es möglich, die beiden Kondensationsgefäße abwechselnd vor bzw. hinter die Reaktionssäule zu schalten. Die Umsetzung erfolgt bei Normaldruck. Die Verbindung mit der Außenluft geschieht über die beiden Trockenrohre TR. Vor Beginn der Umsetzung soll die Apparatur unter Abfächeln mit der Handgebläseflamme mit trockener Luft gespült werden.

Es ist zweckmäßig, die Trichloride mit Benzoylfluorid im Molekularverhältnis 1:6, d. h. Gewichtsverhältnis 1:5.4 bzw. 1:4.9 umzusetzen. Zunächst wird nach Einschalten der Kollonnenheizung und des Rückflußkühlers das im Kolben SG befindliche Benzoylfluorid zum Sieden gebracht. Hierauf läßt man das im Tropftrichter TT vorrätig gehaltene Phosphorchlorid langsam in kleinen Teilen zutropfen. Die Reaktion beginnt sofort, und die durch den Rückflußkühler entweichenden Gase werden im ersten, hinter denselben geschalteten Kondensationsgefäß eingefroren. Nach Zugabe des gesamten Phosphorchlorides wird bei passender Einstellung der Hähne das gasförmige Produkt der ersten Umsetzung durch die Kolonne geleitet und im zweiten Kondensationsgefäß ausgefroren. Das Fortschreiten der Fluorsubstitution erkennt man am Absinken des Siedepunktes des verflüssigten Gases bzw. Gasgemisches. Sehr bequem ist es auch, das nach einem Durchsatz im ersten Kondensationsgefäß verbleibende Gas über die Dreiweghähne H₁ und H₂ (bzw. H₃ und H₄) in eine Silbernitratlösung einzublasen und damit auf einen Gehalt an Chlor zu prüfen. Im allgemeinen genügt zur Darstellung von PF₃ und POF₃ ein sechsmaliger Durchsatz. Die reinen Reaktionsprodukte können (nach Abnahme der Trockenrohre) durch die Hähne H₅ und H₆ entnommen werden.

Methyltrifluorsilan (Schmp. -72.8°, Sdp. -30.2°¹⁶⁾): *Methyltrichlorsilan* und *Benzoylfluorid* werden im Mol.-Verhältnis 1:6 (Gew.-Verhältnis 1:6.4) mit 1 g Antimonpentachlorid auf 50 g Gemisch in den Siedekolben der Kreislaufapparatur eingefüllt. Bereits bei 40 bis 45° tritt eine lebhafte Gasentwicklung ein, und das gebildete Gas kann im ersten Kondensationsgefäß eingefroren werden. Hierauf wird die Kolonne aufgeheizt, das Benzoylfluorid zum Sieden erhitzt und das wechselnde Verdampfen und Kondensieren des Reaktionsproduktes bis zur völligen Fluorsubstitution wiederholt. (Die Dampfdrucke des erhaltenen Produktes stimmten mit den Literaturangaben¹⁶⁾ überein.)

Es ist anzunehmen, daß sich in gleicher Weise weitere Chlor-Silicium-Verbindungen fluorsubstituieren lassen. Ohne Zusatz von SbCl₅ setzt sich CH₃SiCl₃ mit siedendem Benzoylfluorid selbst bei 6 stdg. Erhitzen auf 170° (Badtemperatur) in der Kreislaufapparatur nicht um.

Disulfurylfluorid (Sdp. 51°¹⁷⁾): In einem Glaskolben mit aufgesetztem gut wirkendem Rückflußkühler mit Kondensationsfalle (Trockeneiskühlung) wird ein Gemisch von *Disulfurylchlorid* und *Benzoylfluorid* im Mol.-Verhältnis 1:2.5 (Gew.-Verhältnis 1:1.45) unter Ausschluß von Feuchtigkeit langsam auf 100-130° (Badtemperatur) erwärmt. Das Eintreten der Reaktion erkennt man an dem lebhaften Sieden. Nach etwa 1 Stde. ist die Umsetzung beendet. Das Kondensat der durch den Rückflußkühler entwichenen Dämpfe wird langsam auf 20° erwärmt und die nach dem Absieden von Gasen (Chlor und Schwefeldioxid) verbleibende Flüssigkeit wieder mit dem Hauptteil des Reaktionsgemisches vereinigt. Schließlich wird durch eine Widmer-Spirale abdestilliert und die zwischen 40 und 50° übergehende Fraktion gesondert aufgesfangen. Bei 70 bis 80° destilliert ein Anteil ab, der vorwiegend aus Sulfurylchlorid besteht. Das niedriger siedende Destillat ergibt bei sorgfältiger Rektifi-

¹⁶⁾ H. S. BOOTH und W. F. MARTIN, J. Amer. chem. Soc. 68, 2655 [1946].

¹⁷⁾ Es sei auch an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß Disulfurylfluorid ein ebenso starkes Atemgift ist wie Phosgen⁸⁾.

zierung mit einer Ausbeute von 40–50 % reines chlorfreies *Disulfurylfluorid*, das durch Eiswasser rasch zu Fluorsulfonsäure hydrolysiert wird.

Disulfurylchlorfluorid (Sdp. 101.1°¹²⁾): In der gleichen Weise, wie in der Vorschrift für die Herstellung von Disulfurylfluorid beschrieben, werden *Disulfurylchlorid* und *Benzolsulfonfluorid* im Mol.-Verhältnis 1:3 (Gew.-Verhältnis 1:2.2) 3 Stdn. auf 150–170° (Badtemperatur) erwärmt. Durch fraktionierte Destillation läßt sich das *Disulfurylchlorfluorid* anschließend aus dem Reaktionsgemisch bei der Siedetemperatur 98–100° mit einer Ausbeute von etwa 40 % d. Th. gewinnen (Chlorgehalt ber. 17.86 %, gef. 18.01 %).

HEINRICH HELLMANN und GERD AICHINGER

**Kondensationen mit Amidomethyl-Verbindungen
und Versuche zur Darstellung langkettiger Aminosäuren¹⁾**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen
(Eingegangen am 29. April 1959)

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. St. Goldschmidt zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Phthalimidomethyl- bzw. *p*-Toluolsulfonamidomethyl-Derivate von β-Diketonen wie Dihydroresorcin, Dimedon, Dibenzoylmethan, Acetylaceton kondensieren mit methylenaktiven Verbindungen wie Malonestern, Cyanessigestern, Acetessigestern und Nitrocyclohexan unter Eliminierung von Phthalimid bzw. *p*-Toluolsulfonamid und Bildung unsymmetrischer Kondensationsprodukte, die zum Teil auf keinem anderen Wege zugänglich sind. — Die saure Hydrolyse von 2-Phthalimidomethyl-dihydroresorcin führt zur ω -Amino- δ -keto- δ -anthsäure, die von Dihydroresorcyl-(2)-methyl-acetaminomalonester zu 2,3,4,5,6,7-Hexahydro-indolone-(4)-carbonsäure-(2) und 2-Carboxy- Δ^2 -pyrrolin-buttersäure-(5).

Phthalimidomethyl-dihydroresorcin (Ia) kann auf bequeme Weise durch Kondensation von Dihydroresorcin mit *N*-Hydroxymethyl-phthalimid in konz. Schwefelsäure gewonnen werden²⁾.

Seine Darstellung durch Kondensation von Dihydroresorcyl-natrium mit *N*-Chlormethyl-phthalimid gelingt nur, wenn ein Überschuß an Dihydroresorcin vermieden wird; andernfalls erhält man ein Gemisch von Phthalimid und Methylen-bis-dihydroresorcin, das auch als Hauptprodukt nach Umsetzung von Dihydroresorcyl-natrium mit Dimethylaminomethyl-phthalimid-methojodid auftritt²⁾. Seine Entstehung läßt sich zwangslässig durch eine Kondensation des primär gebildeten Phthalimidomethyl-dihydroresorcins (Ia) mit Dihydroresorcin erklären, wobei das nach Eliminierung

¹⁾ II. Mitteil. über „Kondensationen mit Amidomethyl-Verbindungen“; I. Mitteil.: H. HELLMANN und G. AICHINGER, Angew. Chem. 70, 247 [1958].

²⁾ H. HELLMANN, G. AICHINGER und H.-P. WIEDEMANN, Liebigs Ann. Chem. [1959], im Druck.