

## Über Fluorchemie. VI<sup>1)</sup>

# Der Einfluß von Bortrifluorid auf Antimontrifluorid als Fluorierungsmittel in der Kohlenstoff- und in der Siliciumchemie

Von RICHARD MÜLLER und CHRISTIAN DATHE

Mit 9 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Antimontrifluorid fluoriert gewisse geminale und trigeminale, nicht aber monotope C—Cl-Bindungen. Dagegen werden alle (auch monotope) Si—Cl-Bindungen davon fluoriert. Zusatz von fünfwertigem Antimon ist zu deren Fluorierung unnötig. Fluorierungen trigeminaler C—Cl- werden durch Bortrifluorid beschleunigt, die der Si—Cl-Bindungen gehemmt. In Anlehnung an die Fluorierungstheorie von BOOTH wird vermutet, daß die Fluorierung der Si—Cl-Bindungen vom einsamen Elektronenpaar am Antimon eingeleitet wird.

### BOOTHSche Theorie der Fluorierung mit Fluoriden des fünfwertigen Antimons

BOOTH<sup>2)</sup> hat 1935 eine in der Folgezeit wenig beachtete Theorie über den Ablauf der Fluorierung mit Fluoriden des fünfwertigen Antimons ( $SbF_5$ ,  $SbCl_2F_3$ ) aufgestellt. BOCKEMÜLLER übernahm sie 1936 in sein Buch, Organische Fluorverbindungen<sup>3)</sup>; in einem zusammenfassenden Aufsatz über Fluorierungen<sup>4)</sup> läßt er sie als offenbar unwichtig bezeichnenderweise wieder weg. G. SCHIEMANN<sup>5)</sup> formuliert sie für von RUFF beschriebene Komplexe  $(SbF_5)_2SbCl_5$ . Sonst ist man weder im in- noch ausländischen Schrifttum auf diese Vorstellungen zurückgekommen. Der Grund liegt wahrscheinlich darin, daß die von BOOTH zur Darlegung seiner Theorie lediglich benutzten Ausdrücke „kovalenzmäßig ge-

<sup>1)</sup> 5. Mitteilung über Fluorchemie von RICH. MÜLLER u. Mitarbeitern, siehe H. FISCHER, Plaste u. Kautschuk im Druck.

<sup>2)</sup> H. S. BOOTH u. C. F. SWINEHART, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1333 (1935).

<sup>3)</sup> W. BOCKEMÜLLER, Organische Fluorverbindungen, Enke, Stuttgart 1936, 51.

<sup>4)</sup> W. BOCKEMÜLLER, in Neuere Methoden der präparativen org. Chemie (Herausg. W. Foerst) Verlag Chemie, Weinheim, Bergstr., 1949, 267.

<sup>5)</sup> G. SCHIEMANN. Die org. Fluorverb. in ihrer Bedeutung für die Technik, Steinkopff, Darmstadt, 1951, 27.

sättigt“ und „kovalenzmäßig ungesättigt“ damals nicht verstanden worden sind. Auch BOCKEMÜLLER und SCHIEMANN gebrauchen diese Begriffe, ohne sie zu erklären. Es wird deshalb auf die der Theorie zugrunde liegenden Überlegungen ausführlicher eingegangen.

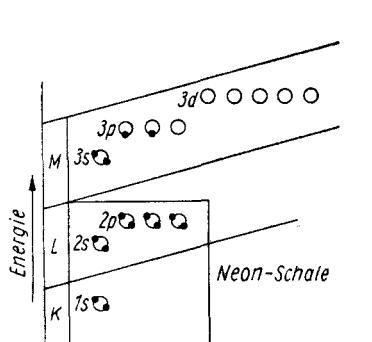


Abb. 1. Elektronenkonfiguration des Siliciums im Grundzustand (schematisch)

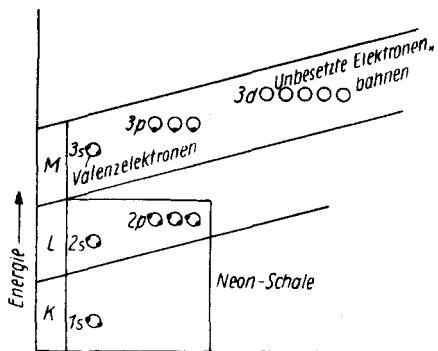


Abb. 2. Elektronenkonfiguration des Phosphors im Grundzustand (schematisch)

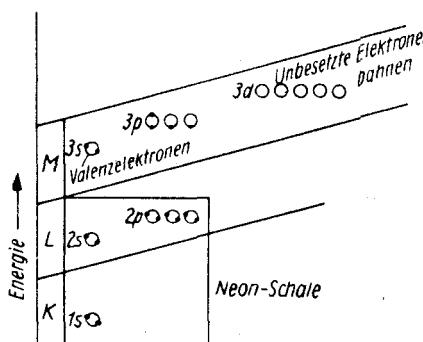


Abb. 3. Elektronenkonfiguration des Schwefels im Grundzustand (schematisch)

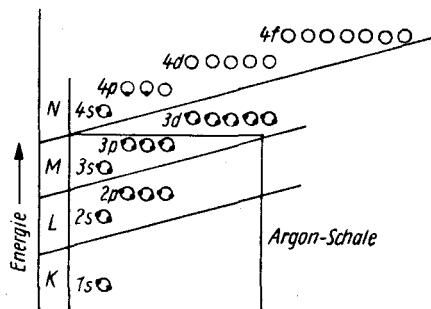


Abb. 4. Elektronenkonfiguration des Germaniums im Grundzustand (schematisch)

Bei der Fluorierung mit  $SbF_3Cl_2$  muß man nach Booth grundsätzlich Halogenverbindungen des Siliciums, Phosphors, Schwefels, Germaniums (infolge von deren angelegten, aber unbesetzten Elektronen-, „Bahnen“) und die des Bors<sup>6</sup>) (infolge von dessen unvollständig besetzten 2p-Elektronen-, „Bahnen“) einerseits, von Kohlenstoff-Halogenverbindungen andererseits (bei denen unbesetzte Elektronen-, „Bahnen“ am Zentralatom fehlen und die nicht vollständig besetzten 2p-, „Bahnen“ durch  $2s^1p^3$ -Hybridisierung aufgefüllt werden) unterscheiden. Kohlenstoff-

<sup>6)</sup> H. S. BOOTH u. S. G. FRARY, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1836 (1943).

verbindungen wären deshalb kovalenzmäßig gesättigt. Schematisch lassen sich die Unterschiede der Zentralatome<sup>7)</sup> in folgender Weise darstellen (Abb. 1–6)<sup>8)</sup>. Das Bor kann im dreibindigen Zustand unbenutzte Elektronenpaare nucleophiler Reagenzien aufnehmen, wobei die im abgebildeten Grundzustand noch unbesetzten 2p-„Bahnen“ in Anspruch genommen werden. Beim Silicium und entsprechend abgewandelt beim Phosphor und Schwefel vermögen — neben 3s<sup>1</sup>p<sup>3</sup>-Hybridisierungen im vierbindigen Zustand — in Gegenwart negativer Bindungspartner (SIE-

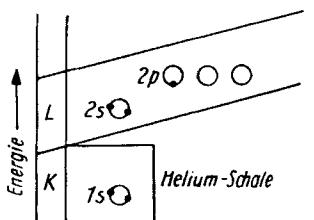


Abb. 5. Elektronenkonfiguration des Bors im Grundzustand (schematisch)

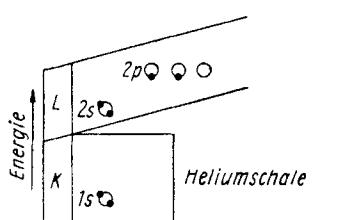
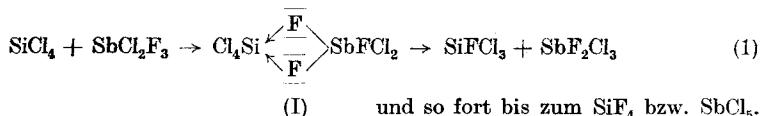


Abb. 6. Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffs im Grundzustand (schematisch)

BERT<sup>9)</sup>) mit unbenutzten Elektronenpaaren nucleophiler Reagenzien unter Ausbildung zusätzlicher koordinativ kovalenter Bindungen — also Übergang zur Fünf- und Sechsbindigkeit — schließlich 3s<sup>1</sup>p<sup>3</sup>d<sup>2</sup>. und beim Germanium u. U. nach 4s<sup>1</sup>p<sup>3</sup>. auch 4s<sup>1</sup>p<sup>3</sup>d<sup>2</sup>-Hybridisierung stattzufinden. Beim Zustandekommen von Bindungen entstehen aus den Atom- durch Überlappung Molekül-„Bahnen“.

Von solchen Überlegungen ausgehend stellt sich BOOTH die Fluorierung mit der von SWARTS beschriebenen nucleophil wirkenden, aus SbF<sub>3</sub> und SbCl<sub>5</sub> entstandenen Verbindung SbCl<sub>2</sub>F<sub>3</sub> beim Silicium folgendermaßen vor:



Die am Fluor vorhandenen einsamen Elektronenpaare griffen also am vierbindigen „kovalenzmäßig ungesättigten“ Silicium des Siliciumtetra-

<sup>7)</sup> E. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, Ithaca, New York 1948, 26, 97; COULSON, Valence, Oxford, 1959, 35; A. E. MARTELL u. M. CALVIN, Die Chemie der Metallchelatverbindungen, Verlag Chemie, Weinheim, Bergstr., 1958, 195, 227.

<sup>8)</sup> Abb. 1 und 6 siehe auch J. prakt. Chem. [4], 10, 189 (1960).

<sup>9)</sup> H. SIEBERT in Elektronentheorie der homöopolaren Bindung, Akademieverlag, Berlin, 1956, 7.

chlorids in die unbesetzten 3 d-Elektronen-„Bahnen“ ein, bildeten einen sechsbindigen Komplex (I), dieser sei unbeständig und zerfalle unter Aufbau der Si–F-Bindung.

Bei der Fluorierung geminaler  $\left(-C\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{Cl} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}\right)$  oder trigeminaler  $\left(\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ C \\ | \\ \text{Cl} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}\right)$  Kohlenstoffhalogenverbindungen mit  $SbF_3Cl_2$  wäre ein solcher Vorgang, da dem Kohlenstoff unbesetzte d-„Bahnen“ fehlen, dagegen nicht möglich. Nun wäre aber andererseits das im Reaktionsgemisch vorhandene Antimon „kovalenzmäßig ungesättigt“. Es besitzt

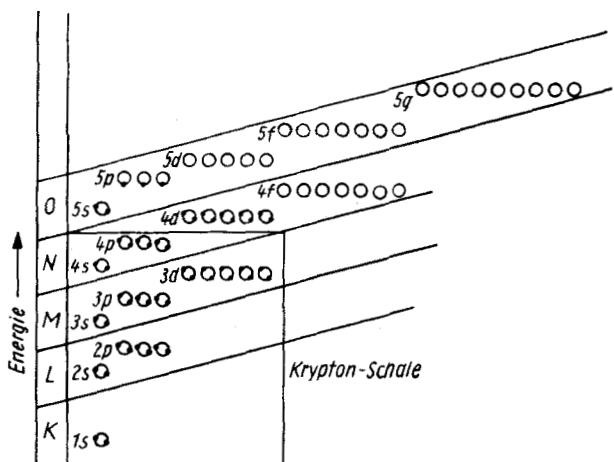
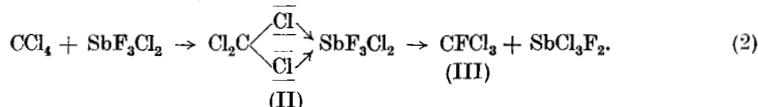


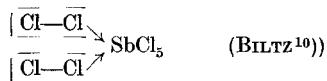
Abb. 7. Elektronenkonfiguration des Antimons im Grundzustand (schematisch)

unbesetzte 4f-, 5d-, 5f- und 5g-„Bahnen“ (Abb. 7) und vermag ebenfalls seine Bindigkeit zu erweitern. Für die Fluorierung bei kovalenzmäßig gesättigtem Zentralatom, wie Kohlenstoff, sei also der „kovalentzmäßig ungesättigte“ Zustand des Antimons Veranlassung. Es gelte:



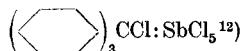
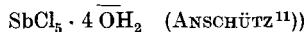
Der Komplex mit siebenbindigem Antimon (II) sei dann aber auch unbeständig. Er zerfalle in zweiter Reaktionsstufe unter Ausbildung einer C–F-Bindung (III). Der Vorgang vermöge sich mehrfach bis zum  $\text{CCl}_3\text{F}$  zu wiederholen.

Als Beweis für das Vorkommen von Antimonverbindungen mit über fünf hinaus erweiterter Bindigkeit können folgende Beobachtungen dienen:



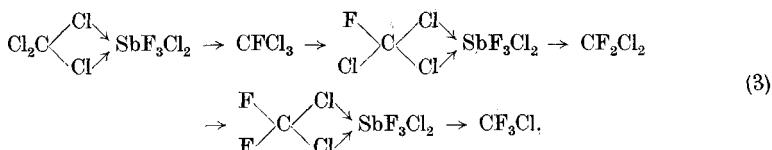
Schmp.  $-81^\circ\text{C}$

chloroformlösliche Komplexe  $\text{SbCl}_5 \cdot \overline{\text{OH}}_2$ ,



und  $\text{Li}[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_6]$  Lithiumhexaphenylantimonat (WITTIG<sup>13</sup>).

Der Ablauf (2) scheint zwar die Chelat-Struktur (II) mit zwei Chloratomen nötig zu haben; es wird aber, wie die bei der Umsetzung zunächst reichliche Bildung von  $\text{CCl}_3\text{F}$  zeigt, wahrscheinlich in jeder Stufe jeweils immer nur ein Chlor ausgetauscht.



Chelat- (I und II) und Spirostrukturen sind für die Erweiterung der normalen, lediglich durch die Valenzelektronen des Zentralatoms bedingten Bindigkeit von unbesetzten Elektronen-, „Bahnen“ enthaltenden Atomen günstig, wie z. B. für das Silicium am Tris-(acetylacetonyl)-siliconiumwasserstoffdichlorid oder an Spirokieselsäureestern gezeigt werden kann<sup>14</sup>).

Verbindungen mit „monotopem“ Halogen am Kohlenstoff  $\geqslant \text{C}-\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) in der Nachbarschaft von H-Atomen ( $\text{CH}_3\text{Cl}, \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}, \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}, \text{CH}_2=\text{CHCl}$  usw.) können, darauf hat BOOTH auch schon hingewiesen, mit  $\text{SbF}_3\text{Cl}_2$  nicht fluoriert werden. Sie werden auch durch Anti-

<sup>10</sup>) W. BILTZ u. K. JEEP, Z. anorg. Chem. **162**, 36 (1927).

<sup>11</sup>) R. ANSCHÜTZ u. P. N. EVANS, Liebigs Ann. Chem. **239**, 288, 291 (1887).

<sup>12</sup>) W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie Bd. I, Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig, 1949, 112; F. HEIN, Chemische Koordinationslehre, S. Hirzel, Leipzig 1950, 409, 414.

<sup>13</sup>) G. WITTIG u. K. CLAUSS, Liebigs Ann. Chem. **577**, 26 (1952).

<sup>14</sup>) RICH. MÜLLER, J. prakt. Chem. [4] **10**, 184 (1960); [4] **13**, 76 (1961); RICH. MÜLLER u. L. HEINRICH, Chem. Ber. **94**, (1961) im Druck.

montrifluorid nicht angegriffen. Eine Ausnahme bildet monotopes Halogen in den Gruppierungen  $-CF_2Cl$ ,  $-CF_2Br$  und  $-COCl$  (s. u.).

Diese Ansichten lassen sich insofern erweitern, als man damit zu erklären vermag, warum eine C—H-Bindung, abgesehen von energetischen Beziehungen, von  $SbF_3Cl_2$  nicht fluoriert wird. Es fehlen dem Wasserstoff unbenutzte Elektronenpaare, die am Antimon bindig werden könnten.

### Fluorierungen mit Antimontrifluorid in der Kohlenstoffchemie

BOOTH hat seine Theorie deshalb für das  $SbF_5$  bzw.  $SbF_3Cl_2$ , also Fluoride mit fünfwertigem Antimon, aufgestellt, weil in der Kohlenstoffchemie eine immer wieder bestätigte Erfahrung gilt, daß Antimontrifluorid sich nur in verhältnismäßig wenigen Fällen als brauchbares Fluorierungsmittel erweist. Mit diesem sind — soweit Untersuchungen veröffentlicht wurden — mit Sicherheit nur die fett gedruckten Halogenatome in folgenden Verbindungen fluorierbar:

Benzotrichlorid und Abkömmlinge:

- a)  $C_6H_5CCl_3$ <sup>15)</sup> b)  $C_6H_5CHCl_2$ <sup>16)</sup> c)  $FC_6H_4Cl_3$ <sup>17)</sup> d)  $BrC_6H_4CBr_3$ <sup>18)</sup>

Halogenierte Propene:

- e)  $CH_2=CF-CFCl_2$ <sup>19)</sup> f)  $CH_2=CF-CF_2Cl$ <sup>19)</sup> g)  $CHCl=CF-CCl_3$ <sup>19)</sup> h)  $CHCl=CCl-CHCl_2$ <sup>20)</sup> i)  $CHCl=CCl-CCl_3$ <sup>21)</sup> k)  $CHCl=C(CH_3)-CCl_3$ <sup>22)</sup> l)  $CCl_2=CH-CCl_3$ <sup>21)</sup>  
m)  $CCl_2=CF-CCl_3$ <sup>19)</sup><sup>21)</sup><sup>23)</sup> n)  $CCl_2=CCl-CHCl_2$ <sup>20)</sup> (unter teilweiser Isomerisierung zu  $CHCl=CCl-CF_3$ ) o)  $CCl_2=CCl-CCl_3$ <sup>21)</sup> p)  $CF_2=CCl-CCl_2Cl$ <sup>21)</sup>.

$\alpha$ -Halogenäther und  $\alpha$ -Halogenethioäther:

- q)  $CH_3-O-CCl_3$ <sup>24)</sup> r)  $CH_3-S-CCl_3$ <sup>25)</sup> s)  $C_6H_5-S-CCl_3$ <sup>26)</sup>.

Säurechloride:

- Z. B. t)  $C_6H_5COCl$ <sup>27)</sup> u)  $CH_3COCl$ <sup>27)</sup> v)  $CH_2F-COCl$ <sup>28)</sup>.

<sup>15)</sup> F. SWARTS, Bull. Acad. roy. Belgique (1900), 414; Chem. Zbl. 1900, II, 667; (1920), 389; Chem. Zbl. 1921, III, 32.

<sup>16)</sup> TH. VAN HOVE, Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences (1913), 1074–93; Chem. Zbl. 1914, I, 1565.

<sup>17)</sup> H. S. BOOTH, H. M. ELSEY u. P. E. BURCHFIELD, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2066 (1935).

<sup>18)</sup> M. MARKARIAN, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1858 (1952).

<sup>19)</sup> A. L. HENNE u. T. P. WAALKES, J. Amer. chem. Soc. **68**, 496 (1946).

<sup>20)</sup> A. M. WHALEY u. H. W. J. DAVIS, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1026 (1948).

<sup>21)</sup> A. L. HENNE, A. M. WHALEY u. J. K. STEVENSON, J. Amer. chem. Soc. **63**, 3478 (1941).

<sup>22)</sup> A. L. HENNE, J. W. SHEPARD u. E. J. JOUNG, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3577 (1950).

<sup>23)</sup> A. L. HENNE u. F. W. HAECKL, J. Amer. chem. Soc. **63**, 3476 (1941).

<sup>24)</sup> H. S. BOOTH u. P. E. BURCHFIELD, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2070 (1935).

<sup>25)</sup> W. E. TRUCE, G. H. BIRUM, E. T. McBEE, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3594 (1952).

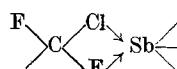
<sup>26)</sup> L. M. YAGUPOL'SKII u. M. S. MARENETS, Z. allg. Chem. **24**, 887 (1954) (russ.), C. A. **49**, 8172e (1955).

<sup>27)</sup> S. A. WOSNEESENSKI, Z. allg. Chem. [71] **9**, 2148–52 (1939), (russ.); Chem. Zbl. 1940 I, 2787.

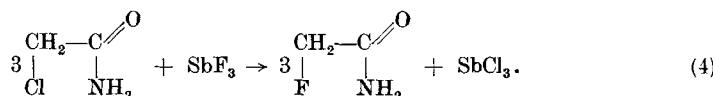
<sup>28)</sup> B. C. SAUNDERS u. G. J. STACEY, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1773 (1948).

Auch bei der Fluorierung mit Antimontrifluorid gilt die Regel von der Notwendigkeit geminaler bzw. trigeminaler Anordnung der Halogenatome am Kohlenstoffatom. Chloratome (auch geminale), die an dem Kohlenstoffatom einer C=C-Doppelbindung gebunden sind (s. Beispiele l), m) usw., ferner  $C_2Cl_4$ ,  $C_6H_5Cl$ ) werden von Antimontrifluorid nicht fluoriert, da offenbar die freien Elektronenpaare am Chlor mit der Doppelbindung in Wechselwirkung treten.

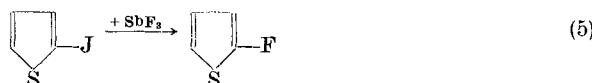
Für eine Fluorierung halogenierter Propene mit  $SbF_3$  ist erste Voraussetzung, daß mindestens ein Halogenatom an einem Kohlenstoffatom der Doppelbindung vorhanden sein muß. Fluoriert werden aber auch dann nur Halogene der von der C=C-Doppelbindung abliegenden Methylgruppe („Allylstruktur“<sup>21</sup>)): Aus den Beispielen f) und p) muß man den Schluß ziehen, daß auch die Anordnung



wirksam werden kann. So erklärt sich die Fluorierung von monotopem Chlor in der Gruppierung  $-CF_2Cl$ . Eine Ausnahme von der Regel, daß monotopes Chlor mit  $SbF_3$  allein nicht fluoriert wird, bildet die in der Patentliteratur beschriebene Umsetzung von Monochloressigsäureamid zu Monofluoroessigsäureamid<sup>29</sup>).



Außergewöhnliche Verhältnisse scheinen auch bei der Fluorierung von  $\alpha$ -Jodthiophen mit  $SbF_3$  in Nitromethan vorzuliegen



(Ausb. 10%), bei der geringe Mengen Jod frei werden.  $\alpha$ -Chlor- und  $\alpha$ -Bromthiophen reagieren nicht<sup>30</sup>). Auf die besonderen Umstände bei der Fluorierung von Säureamiden und Säurehalogeniden kommen wir in einer späteren Arbeit zurück.

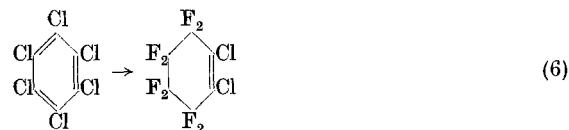
Setzt man dem  $SbF_3$  fünfwertiges Antimon (oder freies Chlor bzw. Brom zu, wodurch sich auch fünfwertiges Antimon bilden kann), oder benutzt man Antimonpentafluorid, so sind diese, wie seit den Arbeiten von SWARTS<sup>31</sup>) bekannt ist, ziemlich allgemein wirkende Fluorierungs-

<sup>29)</sup> T. UMEDA, Jap. P. 3874 ('52), C. A. 47, 10551 (1953).

<sup>30)</sup> R. T. VAN VLECK, J. Amer. chem. Soc. 71, 3256 (1949).

<sup>31)</sup> F. SWARTS, Bull. Acad. roy. Belgique 24, 309 (1892).

mittel für geminale oder trigeminale (wiederum aber nicht monotope) an Kohlenstoff gebundene Chlor- oder Bromatome. Monotopes Chlor im Hexachlorbenzol wird allerdings unter Bildung von Oktafluordichlorhexen ausgetauscht<sup>32)</sup>.



### Fluorierungen mit Antimontrifluorid in der Siliciumchemie

Bei Siliciumhalogen-Bindungen macht sich bei der Fluorierung mit Antimonfluoriden der Unterschied zwischen monotoper, geminaler und trigeminaler Gruppierung nicht bemerkbar. Auch monotopes Halogen am Silicium,  $\geqslant \text{Si}-\text{Cl}$ , z. B. im  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ , wird nämlich sehr leicht von Antimonfluoriden fluoriert. Insofern unterscheiden sich Halogen-Silicium-auffällig von Halogen-Kohlenstoff-Bindungen.

Tabelle 1

Gegenüberstellung der Fluorierung von Si-Halogen-Bindungen mit Antimontrifluorid allein und Antimontrifluorid + fünfwertigem Antimon nach dem Schrifttum

	SbF <sub>3</sub> + Sb(V)	Ref.	SbF <sub>3</sub>	Ref.
SiCl <sub>4</sub> . . . . .	+	<sup>2)</sup> <sup>37)</sup>	+	<sup>33)</sup>
HSiCl <sub>3</sub> . . . . .	+	<sup>34)</sup> <sup>35)</sup>	+	<sup>36)</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OSiCl <sub>3</sub> . . . . .			+	<sup>37)</sup>
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> . . . . .			+	<sup>37)</sup>
Cl <sub>3</sub> SiOSiCl <sub>3</sub> . . . . .	+	<sup>38)</sup>	+	<sup>38)</sup>
CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub> . . . . .	+	<sup>39)</sup>	+	<sup>39)</sup>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> . . . . .	+ <sup>o</sup>	<sup>40)</sup>	+ <sup>oo</sup>	<sup>40)</sup>
CH <sub>3</sub> HSiCl <sub>2</sub> . . . . .			+	<sup>41)</sup>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCl . . . . .	?		+	<sup>40)</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SiCl <sub>3</sub>			+	<sup>42)</sup>
nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> SiCl <sub>3</sub> . . . . .	+ <sup>oo</sup>	<sup>43)</sup>	+ <sup>oo</sup>	<sup>43)</sup>
iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> SiCl <sub>3</sub> . . . . .	+	<sup>44)</sup>	?	
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SiCl <sub>3</sub> . . . . .	+	<sup>45)</sup>	+ <sup>oo</sup>	<sup>45)</sup>
Cl <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> SiCl <sub>3</sub> . . . . .			+	<sup>46)</sup>
CF <sub>3</sub> —SiCl <sub>3</sub> . . . . .			+	<sup>47)</sup>
SiBr <sub>4</sub> . . . . .	gehe schlecht	<sup>48)</sup>	+	<sup>48)</sup>

<sup>o</sup> Zwischenfluorierungsprodukte bevorzugt

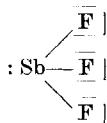
<sup>oo</sup> Höchste Fluorierungsstufe bevorzugt

<sup>32)</sup> E. T. McBEE, P. A. WISEMAN u. G. B. BACHMAN, Ind. Engng. Chem. **39**, 415 (1947); A. J. LEFFLER, Angew. Chemie **72**, 88 (1960).

<sup>33-48)</sup> s. S. 314.

Von den Erfahrungen in der Kohlenstoffchemie ausgehend, hat man in vielen Fällen auch bei der Fluorierung von Si—Cl-Bindungen mit Gemischen aus  $SbF_3$  und fünfwertigem  $SbCl_5$  usw. gearbeitet. Wir vermuteten nun, daß bei deren Fluorierung das Gemisch  $SbF_3 + Sb(V)$  gar nicht nötig sei, sondern daß die SiCl-Bindung in jedem Falle schon durch  $SbF_3$  allein fluoriert werde. Bei Sichtung des Schrifttums stellten wir in der Tat fest, daß jede mit  $SbF_3 + Sb(V)$  ausgeführte Fluorierung teils von denselben, teils von anderen Untersuchern auch mit  $SbF_3$  allein vorgenommen werden konnte (s. Tab. 1).

Antimontrifluorid besitzt aber nicht nur unbenutzte Elektronenpaare an den Fluoratomen, sondern auch am Antimon selbst.

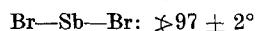
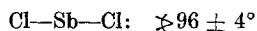


Röntgenstrukturanalysen (A. BYSTRÖM und Mitarbeiter<sup>49</sup>) ergaben die Wahrscheinlichkeit, daß in der  $SbF_3$ -Molekel die drei Sb—F-Bindungen nach den drei Ecken einer Pyramide gerichtet sind, während deren vierte mit dem freien Elektronenpaar besetzt ist<sup>50</sup>). (Mit dem von den Untersuchern gebrauchten Ausdruck „tetrahedron“ kann nach den sonstigen Angaben wie Bindungslänge, -winkel usw. nur ein „verzerrter Tetraeder“, also eine Pyramide, gemeint sein.) Ein F—Sb—F-Winkel

<sup>33)</sup> Im Gegensatz zu BOOTH u. SWINEHART<sup>2)</sup> sowie EMELÉUS u. HEAL<sup>37)</sup> konnten wir feststellen, daß  $SiCl_4$  mit Antimontrifluorid auch ohne Anwesenheit von Katalysatoren im wesentlichen unter Bildung von  $SiF_4$  reagiert. Die Umsetzung verläuft glatt, wenn man in Gegenwart von Lösungsmitteln wie Diäthyläther oder Benzol arbeitet, die die Abscheidung von festem  $SbCl_3$  verhindern.

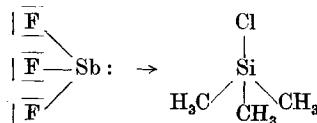
- <sup>34)</sup> H. S. BOOTH u. W. D. STILLWELL, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1531 (1934).
- <sup>35)</sup> H. J. EMELÉUS u. A. G. MADDOCK, J. chem. Soc. London (1944), 293—296.
- <sup>36)</sup> O. RUFF u. C. ALBERT, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 53 (1905).
- <sup>37)</sup> H. J. EMELÉUS u. H. G. HEAL, J. Chem. Soc. (1944), 293—296.
- <sup>38)</sup> H. S. BOOTH u. R. A. OSTEN, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1092 (1945).
- <sup>39)</sup> H. S. BOOTH u. W. F. MARTIN, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2655 (1946).
- <sup>40)</sup> H. S. BOOTH u. J. F. SUTTLE, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2658 (1946).
- <sup>41)</sup> H. S. BOOTH u. R. L. JARRY, J. Amer. chem. Soc. **71**, 971 (1949).
- <sup>42)</sup> H. S. BOOTH u. P. H. CARNELL, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2650 (1946).
- <sup>43)</sup> H. S. BOOTH u. H. S. HALBEDEL, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2652 (1946).
- <sup>44)</sup> H. S. BOOTH u. D. R. SPESSARD, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2660 (1946).
- <sup>45)</sup> H. S. BOOTH u. A. A. SCHWARZ, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2662 (1946).
- <sup>46)</sup> H. GROSSE-RUYKEN u. H. BEYER, Chem. Techn. **8**, 689 (1956).
- <sup>47)</sup> L. W. FROST, A. P. 2636896 (29. 9. 1949); Chem. Zbl. 1954, 4503.
- <sup>48)</sup> W. C. SCHUMB u. H. H. ANDERSEN, J. Amer. chem. Soc. **58**, 994 (1936).
- <sup>49)</sup> A. BYSTRÖM u. A. WESTGREN, Ar. kem. Min. **17 B** Nr. 2, 1 (1943).
- <sup>50)</sup> A. BYSTRÖM u. K. A. WILHELMI, Ar. kem. Min. **3** (Nr. 50), 461—7 (1951).

im  $SbF_3$  betrüge  $81,9^\circ$ , die beiden anderen  $104,3^\circ$ . Diese Unterschiede sind offenbar als Verzerrung durch gegenseitige Beeinflussung zu deuten. Als Mittelwert ergibt sich ein F—Sb—F-Bindungswinkel von  $96,8^\circ$ , der sich in die der Reihe der übrigen Antimontrihalogenide<sup>51)</sup> einpaßt:



Ebenso wie bei diesen deuten die gefundenen Werte für die F—Sb—F-Winkel darauf hin, daß das in der  $SbF_3$ -Moleköl vorhandene freie Elektronenpaar sich zumindest nicht vollständig mit den 5p-Elektronen-„Bahnen“ unter Bastardisierung kombiniert, sondern im wesentlichen wohl seinen s-Charakter beibehält, wodurch z. B. Donator-Akzeptor-Reaktionen nicht ausgeschlossen sind<sup>52)</sup>.

Es wäre infolgedessen denkbar, und wir<sup>53)</sup> gingen dieser Frage nach, daß das Antimontrifluorid bei der Fluorierung von Si—Cl-Bindungen wegen seines unbenutzten Elektronenpaars am Antimon und nicht wegen der einsamen Elektronenpaare am Halogen als nucleophiles Reagens wirke.



So könnten sich die Unterschiede im Verhalten von monotopen Si—Cl- und C—Cl-Bindungen erklären.

Wir prüften, ob Fluorierungen von Chlorsilanen einerseits und von reaktionsfähigen Chlorkohlenstoffverbindungen (s. o.) andererseits mit Antimontrifluorid ohne fünfwertiges Antimon von Bortrifluorid als starkem Elektronenakzeptor beeinflußt werden. Würde das  $SbF_3$  bei der Umsetzung mit Chlorsilanen nucleophil infolge des am Antimon freien Elektronenpaars reagieren, so müßte Bortrifluorid hemmend oder wenigstens schwächend wirken. Dagegen dürfte die Reaktion zwischen Antimontrifluorid und einem damit umsetzbaren Chlorkohlenwasserstoff durch Bortrifluorid nicht behindert werden, da nucleophiler Angriff am Kohlenstoff nicht möglich ist.

Eine sich u. U. ergebende Hemmung der Reaktion zwischen Antimontrifluorid und Chlorsilanen könnte nicht nur durch Addition des Bortri-

<sup>51)</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte u. Funktionen Bd. I, 2. Teil Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1951, 6.

<sup>52)</sup> Vgl. H. A. STAAB, Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, Bergstr., 1959, 51f.

<sup>53)</sup> RICH. MÜLLER, Angew. Chem. **70**, 511 (1958).

fluorids an das freie Elektronenpaar des Antimons, sondern auch dadurch zustande kommen, daß jenes an den freien Elektronenpaaren des Fluors im  $SbF_3$  angriffe. Das würde bedeuten, daß auch die Fluorierung von Si—Cl-Bindungen durch Antimontrifluorid so abläuft, wie es BOOTH für die Umsetzung mit  $SbCl_2F_3$  angenommen hat. In diesem Falle müßte Bortrifluorid die Fluorierung mit Antimontrifluorid sowohl bei Chlorsilanen als auch Chlorkohlenwasserstoffen behindern.

### Versuchsteil

#### Fluorierung von Chlorsilanen mit Antimontrifluorid bei und ohne Gegenwart von Bortrifluorid

Zunächst führten wir Orientierungsversuche im Reagenzglas mit Trimethylchlorsilan<sup>54)</sup> und Dimethyldichlorsilan durch. Die lebhafte Gasentwicklung, welche beim Zusammenbringen der Chlorsilane mit Antimontrifluorid unter gleichzeitiger Wärmeentwicklung sofort einsetzte, wurde durch Bortrifluorid gehemmt. Die Einwirkung hing aber von dessen Konzentration auf der  $SbF_3$ -Oberfläche stark ab; es mußte möglichst nachhaltig mit dem Antimontrifluorid in Berührung gebracht werden. Behinderung der etwas trügeren Reaktion zwischen Dimethyldichlorsilan und Antimontrifluorid durch Bortrifluorid trat bereits bei Raumtemperatur ein. Bei dem sich mit Antimontrifluorid heftiger umsetzenden Trimethylchlorsilan machte sich gehemmter Verlauf erst dann deutlich bemerkbar, wenn die Fluorierung unter äußerer Eiskühlung vorgenommen wurde.

Die endgültigen Versuche führten wir unter folgenden Bedingungen durch<sup>55)</sup>:

#### I. Umsetzung von Dimethyldichlorsilan

Bortrifluorid wurde aus  $NaBF_4$  mit  $B_2O_3$  in konz.  $H_2SO_4$ <sup>56)</sup> dargestellt. Von Verunreinigungen befreiten wir es durch fein auf Glaswolle verteiltes Bortrioxyd und ein Gemisch aus konz. Schwefelsäure und Bortrioxyd. Nach Durchgang durch eine mit fester Kohlensäure und Alkohol gekühlte Ausfrierfalle wurde es schließlich in flüssiger Luft kondensiert. Bei Bedarf siedete es nochmals durch eine Mischung aus konz.  $H_2SO_4$  und  $B_2O_3$  sowie durch eine nachgeschaltete Ausfrier- und eine Sicherheitsfalle.

Die Fluorierungsapparatur bestand aus einem Dreihalskolben, der mit Zu- und Ableitungen für Bortrifluorid, einem Tropftrichter und einem durch einen Stopfen verschlossenen Stutzen für ein bis zum Boden des Kolbens reichendes Thermometer versehen war. Das letzte wurde jeweils erst kurz vor der Fluorierung rasch eingesetzt.

In dem evakuierten und wieder belüfteten Fluorierungsgefäß wurden dann bei geschlossener  $BF_3$ -Zuleitung 9 g sublimiertes, fein zerriebenes  $SbF_3$  (0,05 Mol) möglichst gut verteilt. Anschließend evakuierten wir das Fluorierungsgefäß erneut und kühlten mit flüssiger Luft. Bortrifluorid wurde nach Öffnen der Zuführungsleitung im großen Überschuß auf das Antimontrifluorid kondensiert. Jetzt ließen wir den Kolben sich langsam auf Raumtemperatur erwärmen und siedeten so das überschüssige Bortrifluorid ab. Nach

<sup>54)</sup> Die ersten orientierenden Vergleichsversuche über die Fluorierung von  $(CH_3)_3SiCl$  bzw.   $CCl_3$  mit  $SbF_3 + BF_3$  wurden von H. MADAI durchgeführt.

<sup>55)</sup> Teil einer bei der Technischen Hochschule, Dresden einzureichenden Dissertation von CHR. DATHE.

<sup>56)</sup> H. S. BOOTH u. K. S. WILLSON, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2273 (1935).

Einführen des Thermometers wurden durch den Tropftrichter 59 g Dimethyldichlorsilan (0,455 Mol) auf einmal zugegeben. Nach 60 Minuten trat an einer Stelle der  $SbF_3$ -Oberfläche geringe Bläschenbildung ein. Die Temperatur war in dieser Zeit nur um etwa 2 °C und nach insgesamt 80 Minuten um 2,5 bis 3 °C angestiegen (Abb. 8, Kurve I). Jetzt wurden die flüssigen Anteile vorsichtig unter Feuchtigkeitsausschluß dekantiert und an

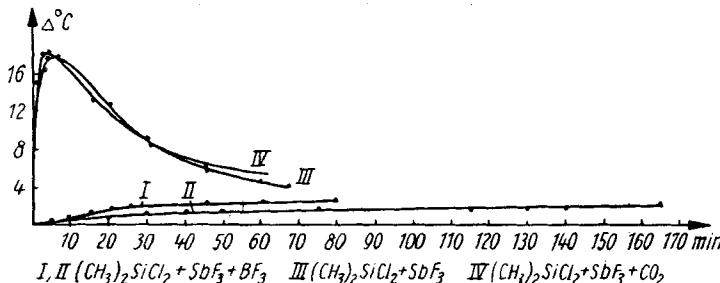


Abb. 8. Temperaturverlauf der Umsetzungen  $(CH_3)_2\text{SiCl}_2 + SbF_3 + BF_3$  (I u. II)  $(CH_3)_2\text{SiCl}_2 + SbF_3$  (III)  $(CH_3)_2\text{SiCl}_2 + SbF_3 + CO_2$  (IV)

einer Tieftemperaturkolonne destilliert. Wir fanden 1,5 g ( $\sim 15 \text{ mMol}$ ) Dimethyldifluorsilan (Sdp. 3 °C) und nach Abdestillieren des nicht umgesetzten Chlorsilans einen kristallisierten Rückstand von 3 g ( $\sim 13 \text{ mMol}$ ), der sich als etwas verunreinigtes  $SbCl_3$  erwies.

Bei Wiederholung des Versuches (Abb. 8, Kurve II) setzte die geringe Gasentwicklung sogar erst nach 90 Minuten ein. Nach 180 Minuten betrug der Temperaturanstieg 2,1 °C. Wir erhielten wiederum nur 1,5 g Dimethyldifluorsilan und 2,5 g festen kristallisierten Rückstand (etwa 11 mMol, ber. als  $SbCl_3$ ).

Wesentlich anders verliefen die Umsetzungen, wenn wir Dimethyldichlorsilan unter sonst gleichen Bedingungen ohne vorherige Behandlung mit Bortrifluorid mit Antimontrifluorid reagieren ließen. Sofort bei Zugabe des Chlorsilans zum vorgelegten Antimontrifluorid erfolgte lebhafte Gasentwicklung. Die Temperatur stieg in 30 Sekunden um 9 °C und nach einigen Minuten um 18 °C an (Abb. 8, Kurve III). Aufarbeitung der Umsetzungprodukte nach einer Reaktionsdauer von 68 Minuten ergab 4 g (etwa 40 mMol) Dimethyldifluorsilan und 7,5 g kristallisierten Rückstand (etwa 32 mMol, ber. als  $SbCl_3$ ).

Die Unterschiede in den Abläufen sind nur dadurch erklärbar, daß durch Behandlung mit Bortrifluorid die Oberfläche des Antimontrifluorids gegen den Zutritt des Chlorsilans ziemlich weitgehend abgeschirmt wurde.

Mit Kohlendioxyd an Stelle von Bortrifluorid setzte aber sofort Gasentwicklung ein; die Temperatur stieg augenblicklich um 18 °C an (Abb. 8, Kurve IV). Aus dem Reaktionsprodukt konnten 6 g Trimethylchlorosilan (etwa 60 mMol) abdestilliert werden. Es blieb ein kristallisierter Rückstand von 9 g (etwa 40 mMol, ber. als  $SbCl_3$ ). Damit war verdeutlicht, daß die Behinderung durch  $BF_3$  nicht auf Gasadsorption schlechthin, sondern auf Addition zurückgeführt werden muß.

## II. Umsetzung von Trimethylchlorosilan

Da wir beobachtet hatten, daß die Fluorierung des Trimethylchlorosilans mit Antimontrifluorid lebhafter als die des Dimethyldichlorsilans erfolgt, führten wir die Reaktionen unter äußerer Kühlung mit Eis durch. Die Apparatur war im wesentlichen die gleiche wie

bei den vorausgehenden Versuchen. Um das Chlorsilan jedoch im vorgekühlten Zustand unter Feuchtigkeitsausschluß dem  $SbF_3$  zuführen zu können, verbanden wir das Fluorierungsgefäß statt mit dem Tropftrichter durch einen Heber mit einem weiteren evakuierbaren Rundkolben, der mit gasförmigem Bor trifluorid gefüllt werden konnte. In ihm wurde nach Sättigen des Antimontrifluorids (9 g = 0,05 Mol) mit Bor trifluorid das Chlorsilan (56 g = 0,5 Mol) von außen mit Eis abgekühlt und anschließend mit trockenem Stickstoff auf das in derselben Weise gekühlte Antimontrifluorid gedrückt.

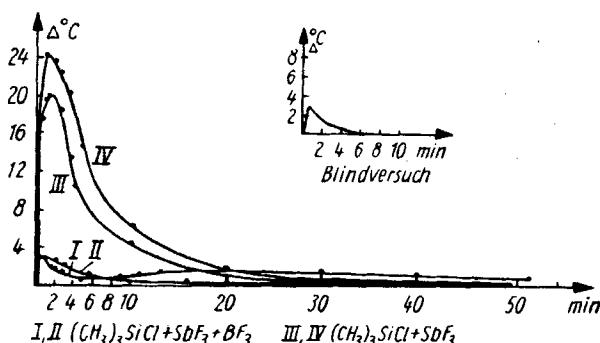


Abb. 9. Temperaturverlauf der Umsetzungen  $(CH_3)_3SiCl + SbF_3 + BF_3$  (I u. II)  $(CH_3)_3SiCl + SbF_3$  (III u. IV)

Wir beobachteten einen sofortigen Temperaturanstieg um  $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ , der aber, wie ein Blindversuch (Abb. 9) ergab, nur durch die Erwärmung des Chlorsilans während des Überdrückens zustande kam. Anschließend fiel die Temperatur (Abb. 9, Kurven I und II) stetig ab. Nach 55 Minuten wurde der Versuch durch vorsichtiges Dekantieren abgebrochen. Es konnten durch Destillation nur 3,5 g (etwa 40 mMol) Trimethylfluorsilan (Sdp.  $16\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und als Rückstand 2 g kristallisiertes, verunreinigtes Antimontrichlorid ( $\sim 10$  mMol) abgetrennt werden. Den bei diesem Versuch nach 7–8 Minuten einsetzenden geringfügigen Temperaturanstieg erklären wir damit, daß die  $SbF_3$ -Oberfläche nicht vollständig mit  $BF_3$  abgesättigt war. Bei einem in gleicher Weise durchgeföhrten weiteren Versuch (Abb. 9, Kurve II) fiel nämlich die Temperatur nach dem durch das Überdrücken bedingten Anstieg gleichmäßig ab. In diesem Falle konnten nach 47 Minuten durch Destillation sogar nur  $\sim 1$  g Trimethylfluorsilan (10 mMol), sowie als Rückstand lediglich 0,5 g (2 mMol) kristallisiertes Antimontrichlorid nachgewiesen werden.

Ohne Bor trifluorid stieg die Temperatur stark an (Abb. 9, Kurven III und IV). Aufarbeitung der Reaktionsprodukte nach 55 Minuten ergab 8 g bzw. 12 g Trimethylfluorsilan ( $\sim 90$  mMol bzw. 130 mMol) sowie 6,5 g ( $\sim 28$  mMol) bzw. 8,5 g ( $\sim 38$  mMol) verunreinigtes Antimontrichlorid.

### Fluorierung von Benzotrichlorid

Zum Vergleich setzten wir mit Antimontrifluorid fluorierbares Benzotrichlorid (Sdp.  $220,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) in der gleichen Apparatur um.

### A. Versuche mit Bortrifluorid bei Raumtemperatur

9 g fein zerstoßenes Antimontrifluorid (0,05 Mol) wurden wie oben mit Bortrifluorid gesättigt. Mit 32 g frischdestilliertem Benzotrichlorid (0,164 Mol) begann sofort eine Umsetzung unter Gasbläschenentwicklung, wobei sich erst das Antimontrifluorid und dann die darüber stehende zunächst farblose Flüssigkeit in ganz kurzer Zeit schwarzbraun färbten. Die Temperatur stieg in 5 Minuten um  $\sim 10$  °C an, um nach 8 Minuten allmählich wieder zu fallen. Nach 2 Stunden wurden die flüssigen Anteile von dem zusammenge-sinterten, schwarzen Rückstand dekantiert, durch eine Glasfilternutsche G1 gesaugt und anschließend zweimal mit je 50 ml 25proz. Salzsäure und einmal mit 50 ml Wasser gewaschen. Ein beim Verdünnen der ersten Waschlösung mit Wasser entstandener dicker, weißer Niederschlag zeigte, daß sich Antimontrichlorid gebildet hatte und daß eine Fluorierung stattgefunden haben mußte. Nach Trocknung über Nacht mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurde über eine 10-cm-Kolonne destilliert. 25 g ergaben 3,5 g einer im Siedebereich von 126 bis 197 °C herausgeschnittenen farblosen Fraktion (Hauptmenge Sdp.: 130–150 °C), in der 22,5% F und 22,1% Cl nachgewiesen werden konnten.

Nach SWARTS<sup>15)</sup> werden in der Hitze sehr leicht das Trifluorid,  $\text{C}\left(\text{F}_3\right)_3$ , (Sdp. 102,5–103,2 °C), bei niedrigen Temperaturen dagegen langsam das Difluorid,  $\text{C}\left(\text{F}_2\text{Cl}\right)_2$  (Sdp. 142 °C) und sehr langsam das Monofluorid,  $\text{C}\left(\text{FCl}_2\right)_2$ , (Sdp. 178–180 °C) gebildet.

Damit war erwiesen, daß eine Reaktion zwischen Antimontrifluorid und Benzotrichlorid stattgefunden hatte. Die auf angewandter  $\text{SbF}_3$  bezogene Ausbeute betrug 28%.

Bei einem zweiten Versuch behandelten wir auch das Benzotrichlorid (etwa 32 g) vor der Umsetzung mit Bortrifluorid, wobei sich jenes bei erhaltener Durchsichtigkeit braunviolett färbte. Ließen wir es nun auf Antimontrifluorid (9 g) einwirken, das mit Bortrifluorid gesättigt war, so erfolgte Temperaturanstieg um etwa 10 °C in  $\sim 7$  Minuten und nach 12 Minuten allmäßlicher Temperaturabfall. Aus dem nach zwei Stunden aufgearbeiteten schwarzbraunen, flüssigen Reaktionsprodukt (24 g) vermochten wir wiederum 4 g einer Fraktion im Siedebereich von 120–185 °C abzutrennen (27,8% F und 14,6% Cl, Umsatz 39%, bez. auf eingesetztes  $\text{SbF}_3$ ). Eine Hemmung der Fluorierung ist also auch bei noch nachdrücklicher Einwirkung des  $\text{BF}_3$  nicht zu beobachten.

Die Möglichkeit, daß Bortrifluorid allein fluorierend auf Benzotrichlorid einwirkt, konnte dadurch ausgeschlossen werden, daß in Benzotrichlorid (etwa 32 g), welches durch Einleiten von Bortrifluorid ( $\frac{1}{2}$  Stunde) in der eben beschriebenen Weise mit diesem gesättigt und nach Stehen bei Raumtemperatur (2 Stunden) aufgearbeitet worden war, kein Fluorierungsprodukt des Benzotrichlorids nachgewiesen werden konnte.

### B. Versuche mit Bortrifluorid bei 0 °C

Unter den Bedingungen, wie wir Trimethylchlorsilan umsetzten, ergaben 32 g im Eisbad vorgekühltes Benzotrichlorid mit 9 g Antimontrifluorid, das mit Bortrifluorid gesättigt und auf 0 °C gehalten war, einen Temperaturanstieg von 2 °C (s. o.), innerhalb von einer Minute fiel die Temperatur wieder ab. Nach zwei Stunden wurde das ebenfalls verfärbte Gemisch aufgearbeitet. Destillation von 20,5 g des gewaschenen und getrockneten Flüssigkeitsgemisches ergab 3 g einer bei 140–192 °C (Hauptmenge Sdp.: 139–148 °C) siedenden Fraktion. (18,0% F und 27,8% Cl, Umsatz  $\sim 20\%$ , bezogen auf eingesetztes Antimontrifluorid).

### C. Versuche ohne Bortrifluorid bei Raumtemperatur und 0 °C

Wie unter A beschrieben, wurden Versuche bei Raumtemperatur ohne Bortrifluorid durchgeführt. Das Benzotrichlorid wurde in 2 Stunden nicht fluoriert. Rasche Fluorierung verlangt Temperaturerhöhung. Bei einem Versuch ohne Bortrifluorid unter den Bedingungen von B hielten wir das Reaktionsgemisch insgesamt 70 Stunden zwischen 0 und 2 °C. Nach 19,5 Stunden wurde dicht über dem  $SbF_3$  1 ml Flüssigkeit entnommen, dieser mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, der wäßrige Teil des Gemisches alkalisch gemacht und mit Silbernitratlösung und Ammoniak geprüft. Es trat keine Reduktion ein; also konnte kein Antimontrichlorid gebildet und somit auch keine Fluorierung stattgefunden haben (Antimontrifluorid ist im Gegensatz zum Antimontrichlorid in Benzotrichlorid unlöslich). Die Prüfung wurde von nun an aller 24 Stunden wiederholt, wobei  $Sb^{III}$  nach insgesamt 43,5 Stunden nur in Spuren und erst nach insgesamt 67,5 Stunden deutlich nachgewiesen werden konnte. Eine Verfärbung des Reaktionsgemisches setzte bei den nach 70 Stunden auf Zimmertemperatur erwärmt Dekantationsrückständen erst über Nacht ein. Unter 213 °C ließ sich keine Fraktion abtrennen. In 1,5 g bei dieser Temperatur aufgefangenem Vorlauf konnten jedoch etwas Fluor analytisch nachgewiesen werden.

### Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Versuche zeigen, daß Benzotrichlorid sich unter den gegebenen Bedingungen sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei 0 °C mit Antimontrifluorid nur sehr langsam umsetzt. Dagegen findet in Gegenwart von Bortrifluorid sofort Fluorierung statt.

Im Gegensatz zur Fluorierung von Chlorsilanen wird sie durch Bortrifluorid nicht gehemmt, sondern sogar beschleunigt, d. h. die Reaktionsfähigkeit der Fluoratome im  $SbF_3$  gegenüber Benzotrichlorid ist in Gegenwart von  $BF_3$  nicht gemindert.  $BF_3$  kann also nicht elektrophil an den freien Elektronenpaaren des Fluor im Antimontrifluorid angreifen. Die Behinderung der Fluorierung der Chlorsilane dagegen kommt offenbar dadurch zustande, daß das Bortrifluorid das freie Elektronenpaar des Antimons blockiert, so daß dieses nicht am Silicium zu reagieren vermag.

Der Annahme einer Additionsverbindung zwischen  $SbF_3$  und Bortrifluorid steht entgegen, daß BOOTH und WALKUP<sup>57)</sup> durch thermische Analyse bei – 140 bis – 165 °C keine Additionsverbindung zwischen Bortrifluorid und Phosphortrifluorid finden konnten, und daß nach den allgemeinen Erfahrungen Verbindungen zwischen gleichen Akzeptoren und analogen Donatoren im Periodensystem von oben nach unten instabiler werden. Man muß deshalb annehmen, daß es sich hier um ein unbeständiges Zwischenprodukt handelt, das sich nur reaktionskinetisch durch den Unterschied in der LEWIS-Säurestärke zwischen dem starken Akzeptor  $BF_3$  und den als relativ schwachen Akzeptoren wirkenden Chlorsilanen bemerkbar macht.

<sup>57)</sup> H. S. BOOTH u. J. H. WALKUP, J. Amer. chem. Soc. **65**, 2334 (1943).

Zu Aussagen über die Ursachen der beobachteten Beschleunigung der Fluorierung von Benzotrichlorid durch Antimontrifluorid in Gegenwart von Bortrifluorid reicht das vorliegende Untersuchungsmaterial noch nicht aus. Als Nebenreaktion der Fluorierung treten offenbar Kondensationsvorgänge auf, was sich z. B. durch Verfärbungen bemerkbar macht. Daß solche Erscheinungen sich in Gegenwart von Bortrifluorid (wie u. N. auch in Gegenwart des bei der Fluorierung sich bildenden Antimontrichlorids) verstärken, wird durch die Erfahrung erklärt, daß Bortrifluorid und andere koordinativ ungesättigte Halogenide als Kondensationsbeschleuniger bei aromatischen Systemen wirken.

Die Frage, ob für die Beschleunigung der Fluorierung des Benzotrichlorids mit Antimontrifluorid durch Bortrifluorid eine ähnliche Erklärung wie für die der Kondensation gegeben werden kann, oder ob andere Ursachen dafür verantwortlich sind, soll in einer späteren Arbeit untersucht werden.

*Radebeul-Dresden, Institut für Silikon- und Fluorkarbon-Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Dezember 1960.