

## CHLOR-FLUOR-AUSTAUSCHREAKTIONEN MIT ANTIMONHALOGENIDEN

LOTHAR KOLDITZ und SENTA SCHULTZ

*Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, 104-Berlin (Deutsche Demokratische Republik)*

(Eingegangen am 26. Juni 1974)

### Zusammenfassung

Der Chlor-Fluor-Austausch an C-Cl-Bindungen mit Hilfe von Antimon(V)halogeniden wird hinsichtlich Kinetik und Mechanismus diskutiert. Die Reaktion läuft über die Bildung von Fluor-Brücken nach einem  $S_N$ -Mechanismus ab, was der Anschauung von Booth und Swineheart [1] widerspricht. Die Komplexbildung zwischen verschiedenen Antimonhalogeniden beeinflusst den Austausch, was bis zur vollständigen Blockierung führen kann. Die Wirkung anderer Fluoride im Austausch zusammen mit Antimon(V)halogeniden wird beschrieben.

### Summary

The kinetics and mechanism of Cl-F exchange between C-Cl-containing compounds and antimony(V) halides are discussed. The reaction proceeds via the formation of fluorine bridges through an  $S_N$  mechanism. This contradicts the mechanism proposed by Booth and Swineheart [1]. Complex formation of different antimony halides in the system influences and sometimes inhibits the exchange. The role of other fluorinating agents together with antimony halides is described.

---

### Einleitung

Der Austausch von Chlor gegen Fluor ist eine zur Herstellung von Fluorverbindungen oft angewendete Reaktion. Die Umwandlung von C-Cl in C-F-Bindungen hat industrielle Bedeutung besonders für die Gewinnung von aliphatischen Kohlenstoff-Chlor-Fluor-Verbindungen, die Freone genannt werden und als Kältemittel, Lösungsmittel usw. Verwendung finden.

Im Jahre 1892 entdeckte Swarts [2], dass  $Sb^V-Cl-F$ -Verbindungen den Chlor-Fluor-Austausch an aliphatischen C-Cl-Bindungen ermöglichen. Die industrielle Anwendung dieses Reaktionstyps wurde von Henne [3] nach 1930 erschlossen. Aus dem Arbeitskreis von Henne stammen Patente, die  $Sb^V-Cl-F$ -Verbindungen und auch  $SbF_3$  in Verbindung mit  $Br_2$  oder  $J_2$  als Katalysato-

ren für den Halogen-Fluor-Austausch angeben. Über die Kinetik und den Reaktionsmechanismus dieser Reaktionen gibt es aber bis heute kaum Informationen. Allgemein lässt sich feststellen, dass der Austausch verschiedener Halogene hinsichtlich Kinetik und Mechanismus weit weniger untersucht ist als der mit Radionukliden verfolgbare Austausch gleicher Halogene.

Wir haben für unsere Untersuchungen bevorzugt Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{SbCl}_4\text{F}$  [4 - 6] und  $\text{SbCl}_2\text{F}_3$  [3, 7, 8] angewandt, in denen das Antimon eine Koordinationszahl von sechs anstrebt, was in der Tendenz zur Aggregation der Moleküle über Fluorbrücken oder in der Bildung sechsfach koordinierter Ionen deutlich wird.

Diese Tendenz zur F-Brückenbildung ist nicht nur zwischen den Antimonverbindungen selbst vorhanden, sondern drückt sich auch in der Reaktion mit anderen Molekülen, sogar mit aliphatischen Kohlenstoff-Chlor-Verbindungen wie  $\text{CCl}_4$ , aus. Als Folge der F-Brückenbildung mit Kohlenstoff-Chlor-Verbindungen tritt ein Halogenaustausch ein. Die Verbindungen  $\text{SbCl}_4\text{F}$  und  $\text{SbCl}_2\text{F}_3$  werden von  $\text{CCl}_4$  unter gleichzeitiger Reaktion angelagert. Es entsteht  $\text{CCl}_3\text{F}$ .

### Die Reaktion von $\text{SbCl}_4\text{F}$ mit $\text{CCl}_4$

Bei Siedetemperatur von  $\text{CCl}_4$  (78 °C) erfolgt eine vollständige Umsetzung nach der Gleichung



Bei niedrigeren Temperaturen beträgt der Umsatz weniger als 100%, er sinkt mit der Temperatur (Abb. 1). Es handelt sich dabei aber nicht um die Einstellung eines Gleichgewichts, denn  $\text{SbCl}_5$  und  $\text{CCl}_3\text{F}$  reagieren nicht miteinander unter Rückbildung von  $\text{SbCl}_4\text{F}$  und  $\text{CCl}_4$ . Die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich nicht auf einfache Weise in kinetischen Gesetzen formulieren.

Zur weiteren Deutung des Reaktionsablaufs wurden dem System von vornherein die Reaktionsprodukte  $\text{SbCl}_5$  und  $\text{CCl}_3\text{F}$  zugesetzt. Um auch niedrigere Konzentrationen an  $\text{CCl}_4$ , also langsamere Reaktionsgeschwindigkeiten, einstellen zu können, diente die Verbindung  $\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$  als Verdünnungsmittel. Diese Verbindung reagiert bei den angewendeten Temperaturen nicht mit  $\text{SbCl}_4\text{F}$ .

Je grösser die relative Menge an zugesetztem  $\text{SbCl}_5$  und je niedriger die Temperatur ist, umso mehr wird die Bildungsgeschwindigkeit von  $\text{CCl}_3\text{F}$  verlangsamt. Die Anfangsgeschwindigkeit wird besonders stark, der Endumsatz aber nicht beeinflusst bzw. sogar vergrössert (Abb. 2). Ein Zusatz von  $\text{CCl}_3\text{F}$  zum Reaktionsgemisch hat eine ähnliche Wirkung (Abb. 3) und ebenso der gleichzeitige Zusatz von  $\text{SbCl}_5$  und  $\text{CCl}_3\text{F}$ .

### Deutung des Reaktionsmechanismus

Der Schlüssel zur Klärung der Reaktion liegt in der Wechselwirkung zwischen  $\text{SbCl}_5$  und  $\text{SbCl}_4\text{F}$ . In festem Zustand ist  $\text{SbCl}_4\text{F}$  tetramer, die

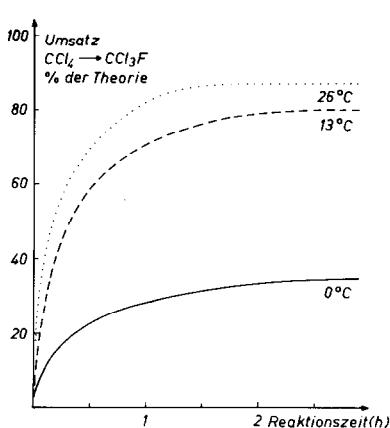


Abb. 1. Die Bildung von  $\text{CCl}_3\text{F}$  aus  $\text{SbCl}_4\text{F}$  und reinem überschüssigen  $\text{CCl}_4$  ( $1\text{SbCl}_4\text{F} + 50\text{CCl}_4$ ) in Abhängigkeit von der Temperatur.

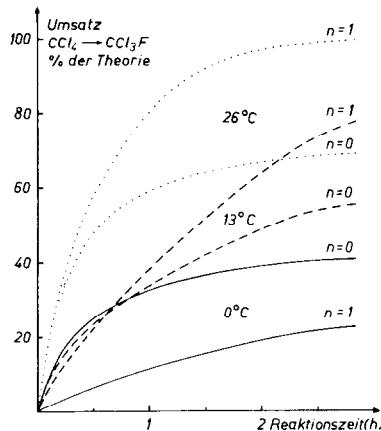


Abb. 2. Der Einfluss eines Zusatzes von  $\text{SbCl}_5$  auf die Bildung von  $\text{CCl}_3\text{F}$  aus  $\text{SbCl}_4\text{F}$  und überschüssigem  $\text{CCl}_4$  ( $1\text{SbCl}_4\text{F} + n\text{SbCl}_5 + 10\text{CCl}_4 + 10\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$ ) in Abhängigkeit von der Temperatur.

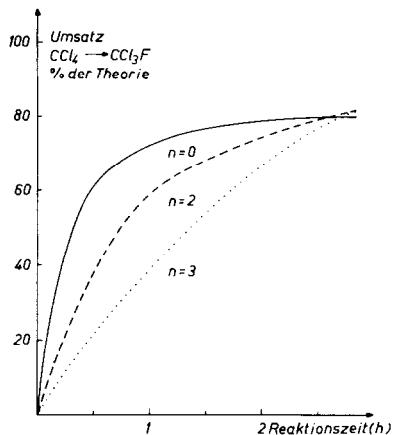
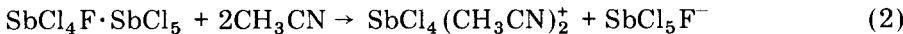


Abb. 3. Der Einfluss eines Zusatzes von  $\text{CCl}_3\text{F}$  auf die (Neu-)Bildung von  $\text{CCl}_3\text{F}$  aus  $\text{SbCl}_4\text{F}$  und reinem überschüssigen  $\text{CCl}_4$  ( $1\text{SbCl}_4\text{F} + n\text{CCl}_3\text{F} + 20\text{CCl}_4$ ).

Moleküle sind über Fluorbrücken miteinander verbunden. Bei Auflösung in  $\text{SbCl}_5$  wird es zunächst depolymerisiert. Mit zunehmender Konzentration an  $\text{SbCl}_4\text{F}$  nimmt aber die kryoskopisch bestimmte Molmasse zu [9]. Es bildet sich die Verbindungsreihe  $(\text{SbCl}_4\text{F})_n \cdot \text{SbCl}_5$  aus mit  $n \geq 1$ .

Die Gleichgewichtslage bei dieser Reaktion hängt außer von den Konzentrations- und Temperaturbedingungen von der Art des angewendeten Lösungsmittels ab. Im Falle von Acetonitril als polarem Lösungsmittel entstehen Ionen, z.B. nach



wie Leitfähigkeitsmessungen im Verein mit Molmassebestimmungen zeigen.

Alle diese Verbindungen — sowohl die neutralen Moleküle als auch die sechsfach koordinierten Ionen — sind gegenüber  $\text{CCl}_4$  nicht austauschaktiv. Dies wurde von uns durch direkten Einsatz entsprechend hergestellter Verbindungen nachgewiesen. Im Falle der Ionen verwendeten wir dazu das Natriumsalz  $\text{Na}[\text{SbCl}_5\text{F}]$  [10]. Bei  $\text{Na}[\text{SbCl}_4\text{F}_2]$  [11],  $\text{Na}[\text{SbCl}_2\text{F}_4]$  [11 - 13] und  $\text{NaSbF}_6$  erhielten wir das gleiche Ergebnis.

Es ist nun verständlich, warum bei niedrigen Temperaturen (experimentell untersucht bis zu  $26^\circ\text{C}$ ) die Umsetzung (1) nicht vollständig verläuft. Das in der Reaktion entstehende  $\text{SbCl}_5$  blockiert einen entsprechenden Teil des noch vorhandenen  $\text{SbCl}_4\text{F}$ .

Die Geschwindigkeitsgleichung lautet

$$\frac{dc_{\text{CCl}_3\text{F}}}{dt} = k c_{\text{CCl}_4} c_{\text{SbCl}_4\text{F}} \quad (3)$$

wobei  $c_{\text{SbCl}_4\text{F}}$  die Konzentration an freiem  $\text{SbCl}_4\text{F}$  bedeutet. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass  $n$  Mol  $\text{SbCl}_4\text{F}$  durch 1 Mol  $\text{SbCl}_5$  unter Bildung der Verbindung  $(\text{SbCl}_4\text{F})_n \cdot \text{SbCl}_5$  blockiert werden, beträgt

$$c_{\text{SbCl}_4\text{F}} = c_{0,\text{SbCl}_4\text{F}} - c_{\text{CCl}_3\text{F}} - n c_{\text{SbCl}_5} \quad (4)$$

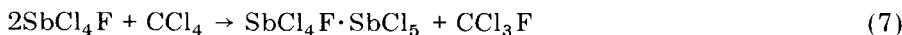
mit  $c_{0,\text{SbCl}_4\text{F}}$  als Anfangskonzentration. Da

$$c_{\text{CCl}_3\text{F}} = c_{\text{SbCl}_5} \quad (5)$$

wird Gleichung (4) zu

$$c_{\text{SbCl}_4\text{F}} = c_{0,\text{SbCl}_4\text{F}} - (n + 1)c_{\text{CCl}_3\text{F}} \quad (6)$$

Bei der Betrachtung der Geschwindigkeit des Verbrauchs von  $\text{SbCl}_4\text{F}$  sind zwei Vorgänge zu unterscheiden, der Chlor-Fluor-Austausch mit der C-Cl-Bindung und die Bildung der Additionsverbindungen mit  $\text{SbCl}_5$ . Beide sind irreversibel. Die Geschwindigkeiten dieser Teilreaktionen verändern sich unterschiedlich mit der Temperatur. Bei  $0^\circ\text{C}$  in  $\text{CCl}_4$  und Konzentrationen  $c_{\text{SbCl}_4\text{F}} \sim 0,17 \text{ Mol l}^{-1}$  reagiert entstandenes  $\text{SbCl}_5$  schneller mit  $\text{SbCl}_4\text{F}$  als diese Verbindung mit  $\text{CCl}_4$ . Es bildet sich  $(\text{SbCl}_4\text{F})_n \cdot \text{SbCl}_5$  mit  $n \sim 1$ . Daher beträgt unter diesen Bedingungen der Umsatz nur etwa 50% bezogen auf eingesetztes  $\text{SbCl}_4\text{F}$  (Abb. 4). Es gilt die Gleichung



Übersteigt die Konzentration  $c_{\text{SbCl}_4\text{F}}$  bei  $0^\circ\text{C}$  den Wert  $0,17 \text{ Mol l}^{-1}$ , so bewirkt die zunehmende Bildung von  $(\text{SbCl}_4\text{F})_n \cdot \text{SbCl}_5$  mit  $n > 1$  einen Umsatz von < 50% bezogen auf die Gesamtmenge von  $\text{SbCl}_4\text{F}$ . Niedrigere Konzentrationen als  $0,17 \text{ Mol l}^{-1}$  an  $\text{SbCl}_4\text{F}$  führen aber zu Umsätzen von > 50%, weil dann nicht mehr gilt, dass  $\text{SbCl}_4\text{F}$  und  $\text{SbCl}_5$  schneller reagieren als  $\text{SbCl}_4\text{F}$  mit  $\text{CCl}_4$ .

Bei höheren Temperaturen als  $0^\circ\text{C}$  reagiert  $\text{SbCl}_4\text{F}$  auf jeden Fall schneller mit überschüssigem  $\text{CCl}_4$  als mit in der Reaktion entstandenen  $\text{SbCl}_5$ . Die Umsätze übersteigen die 50%-Grenze und erreichen bei Siedetemperatur von  $\text{CCl}_4$  ( $78^\circ\text{C}$ ) einen Wert von praktisch 100%.

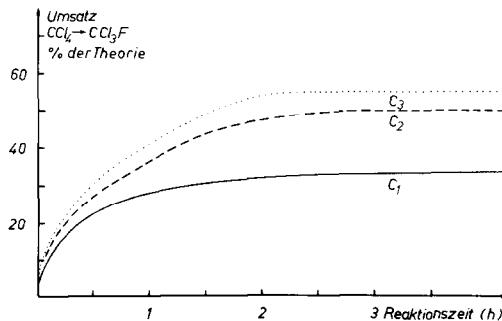


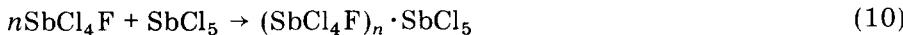
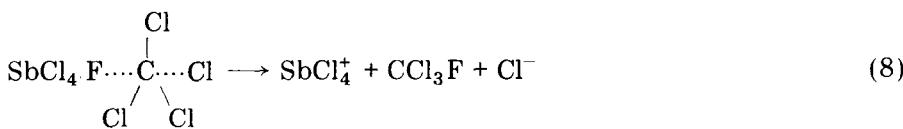
Abb. 4. Der Einfluss der Konzentration von  $\text{SbCl}_4\text{F}$  ( $c_{\text{SbCl}_4\text{F}}$ ) auf die Bildung von  $\text{CCl}_3\text{F}$  aus  $\text{SbCl}_4\text{F}$  und reinem überschüssigen  $\text{CCl}_4$  ( $1\text{SbCl}_4\text{F} + n\text{CCl}_4$ ) bei  $0^\circ\text{C}$ :  $c_1 = 0,20 \text{ Mol l}^{-1}$ ,  $n = 50$ ;  $c_2 = 0,17 \text{ Mol l}^{-1}$ ,  $n = 59$ ;  $c_3 = 0,15 \text{ Mol l}^{-1}$ ,  $n = 67$ .

Wird die Verbindung  $\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$  (F 113) für die Reaktion zwischen  $\text{SbCl}_4\text{F}$  und  $\text{CCl}_4$  als inertes Lösungsmittel verwendet, so ergibt durch die verminderte Konzentration an  $\text{CCl}_4$  eine Verlangsamung der Entstehung von  $\text{CCl}_3\text{F}$  und eine Verringerung der Umsätze, umso mehr, je grosser die Verdünnung ist. Die Angangsgeschwindigkeiten der Entstehung von  $\text{CCl}_3\text{F}$  entsprechen einer Reaktion zweiter Ordnung bei Beachtung der Komplexbildung zwischen  $\text{SbCl}_4\text{F}$  und  $\text{SbCl}_5$  (Tabelle 1).

In Tabelle 2 sind für die Reaktion im Temperaturbereich von  $0 - 26^\circ\text{C}$  Geschwindigkeitskonstanten angegeben, aus denen eine Aktivierungsenergie von  $10 \text{ kcal Mol}^{-1}$  und eine Aktivierungsentropie von  $43 \text{ cal Mol}^{-1} \text{ Grad}^{-1}$  folgt.

### Der Reaktionsmechanismus

Die Einzelschritte der Reaktion werden wie folgt formuliert:



Entstandenes  $\text{CCl}_3\text{F}$  lagert sich offensichtlich mit  $\text{SbCl}_4\text{F}$  in folgender Weise zusammen



Diese Reaktion kann nicht zu einem höher fluorierten Produkt führen,

TABELLE 1

Die Geschwindigkeitskonstanten der Umsetzung von  $\text{SbCl}_4\text{F}$  mit  $\text{CCl}_4$  in unterschiedlich mit  $\text{FCl}_2\text{C}-\text{CCl}_2\text{F}$  verdünnter Lösung bei 26 °C.

$$k = \frac{1}{c_0 t} \times \frac{U(t)}{1 - U(t)}$$

$c_0 = c_{0,\text{SbCl}_4\text{F}} = c_{0,\text{CCl}_4}$  = Anfangskonzentration (Mol l<sup>-1</sup>);

$U$  = Umsatz  $\text{CCl}_4 \rightarrow \text{CCl}_3\text{F}$  (% der Theorie);

$t$  = Reaktionszeit (h);

$k$  = Geschwindigkeitskonstante (1 Mol<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>).

$c_0$	$k$ ( $U = 10$ )	$k$ ( $U = 20$ )	$k$ ( $U = 33,3$ )	$k$ ( $U = 50$ )	$\bar{k}$
0,14	0,932	0,754	0,686		0,838
0,192	0,445	0,421			0,438
0,495	0,487	0,522	0,585	0,659	0,563
0,651	0,882	0,723	0,553	0,533	0,673
0,724	0,485	0,581	0,586	0,690	0,573
1,032	0,514	0,535	0,590	0,667	0,576
1,003	0,859	0,935	0,850	0,800	0,861
1,21	0,258	0,275	0,313	0,385	0,308
$\bar{k}$	0,608	0,587	0,580	0,622	

$$\bar{k} = 0,60 \pm 0,14 \text{ l Mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

TABELLE 2

Die Geschwindigkeitskonstanten der Umsetzung von  $\text{SbCl}_4\text{F}$  mit  $\text{CCl}_4$  in Abhängigkeit von der Temperatur und die daraus berechnete Aktivierungsenergie.

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$k$  = Geschwindigkeitskonstante (1 Mol<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>);

$E$  = Aktivierungsenergie (kcal Mol<sup>-1</sup>);

$T$  = Absolute Temperatur (K) (= 273 + °C);

$R$  = Gaskonstante (1,99 cal Grad<sup>-1</sup> Mol<sup>-1</sup>).

Temperatur (°C)	$k$	$E$
0	0,12	8,78 ( 0 - 13 °C) 9,83 ( 0 - 26 °C)
13	0,25	11,02 (13 - 26 °C)
26	0,60	

was mit der Beobachtung übereinstimmt, dass unterhalb Siedetemperatur die Verbindung  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  in der Reaktionsmischung praktisch nicht entsteht. Erst bei Siedetemperatur treten im direkten Umsatz zwischen  $\text{SbCl}_4\text{F}$  und

$\text{CCl}_4$  geringe Mengen an dieser Verbindung auf (< 5%), also nur unter diesen Bedingungen erfolgt, wenn auch in untergeordnetem Masse, eine Anlagerung der Reaktionspartner nach



Dieser Mechanismus widerspricht der von Booth und Swineheart [1] geäusserten Ansicht, dass sich Doppelbrücken der Art



bei der Austauschreaktion ausbilden. Wir haben gefunden, dass die Bildung von F-Brücken stets vor der Bildung von Cl-Brücken bevorzugt ist und konnten auch in keinem Fall eine Koordinationszahl von sieben und Doppelhalogenbrücken bei Sb nachweisen.

### Die Reaktion von $\text{SbCl}_2\text{F}_3$ mit $\text{CCl}_4$

Der Chlor–Fluor-Austausch an  $\text{CCl}_4$  mit  $\text{SbCl}_2\text{F}_3$  fügt sich prinzipiell in das für  $\text{SbCl}_4\text{F}$  entwickelte Schema ein. Beide Verbindungen sind umso mehr miteinander vergleichbar bzw. entsprechen sich  $\text{SbCl}_4\text{F}$  und “ $1/x\text{SbCl}_{5-x}\text{F}_x$ ” hinsichtlich ihrer Chlor–Fluor-Austauschaktivität, je mehr durch entsprechende Wahl der Temperatur- und Konzentrationsbedingungen (Abb. 5, vgl. aber Abb. 6) die Komplexbildung  $(\text{SbCl}_{5-x}\text{F}_x)_n \cdot \text{SbCl}_5$  gegenüber der Chlor–Fluor-Austauschreaktion zu vernachlässigen ist. Es ergeben sich aber die folgenden Unterschiede.

Die Blockierung von  $\text{SbCl}_2\text{F}_3$  durch  $\text{SbCl}_5$  ist nicht vollständig. Komplexe der Art  $(\text{SbCl}_{5-x}\text{F}_x)_n \cdot \text{SbCl}_5$  ( $n > 1$ ) sind noch austauschaktiv. Im allgemeinen reagiert also  $1/3\text{SbCl}_2\text{F}_3$  schneller und vollständiger mit  $\text{CCl}_4$  als  $\text{SbCl}_4\text{F}$ . Der Unterschied zwischen beiden Verbindungen ist umso grösser, je niedriger die Temperatur und je höher die Konzentration ist (Abb. 6, vgl. auch Abb. 5), unter Bedingungen also, bei denen die Komplexbildung zu  $(\text{SbCl}_{5-x}\text{F}_x)_n \cdot \text{SbCl}_5$  eine grössere Rolle spielt.

Die Reaktionsfähigkeit von  $\text{SbCl}_2\text{F}_3$  hängt stärker vom Lösungsmittel ab, als es bei  $\text{SbCl}_4\text{F}$  der Fall ist. Besonders grosse Unterschiede ergeben sich bei Anwendung polarer Lösungsmittel. Polare Lösungsmittel wie  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  hemmen die Chlor–Fluor-Austauschaktivität von  $\text{SbCl}_2\text{F}_3$  stärker als die von  $\text{SbCl}_4\text{F}$ , weil  $\text{SbCl}_2\text{F}_3$  zum grösseren Prozentsatz in ionische Formen (nachgewiesen durch Leitfähigkeitsmessungen) etwa nach



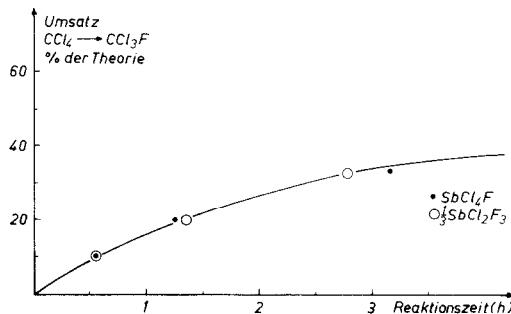


Abb. 5. Die Bildung von  $\text{CCl}_3\text{F}$  aus  $\text{SbCl}_4\text{F}$  bzw.  $\text{SbCl}_2\text{F}_3$  und  $\text{CCl}_4$  bei relativ höherer Temperatur ( $13^\circ\text{C}$ ) und niedrigerer Konzentration ( $1\text{SbCl}_4\text{F} (1/3\text{SbCl}_2\text{F}_3) + 1\text{CCl}_4 + 9,9\text{FCl}_2\text{C-CClF}_2$ ).

Abb. 6. Die Bildung von  $\text{CCl}_3\text{F}$  aus  $\text{SbCl}_4\text{F}$  bzw.  $\text{SbCl}_2\text{F}_3$  und  $\text{CCl}_4$  bei relativ niedrigerer Temperatur ( $0^\circ\text{C}$ ) und höherer Konzentration ( $1\text{SbCl}_4\text{F} (1/3\text{SbCl}_2\text{F}_3) + 1\text{CCl}_4 + 5,3\text{FCl}_2\text{C-CClF}_2$ ).

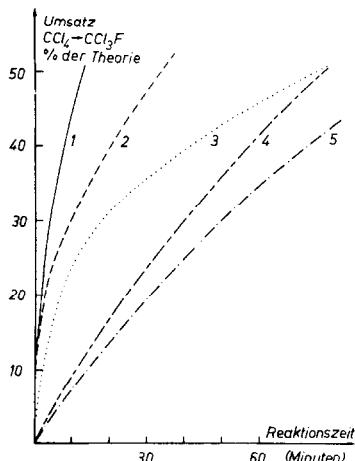


Abb. 7. Die Bildung von  $\text{CCl}_3\text{F}$  aus  $\text{SbCl}_4\text{F}$  und überschüssigem  $\text{CCl}_4$  in mit  $\text{FCl}_2\text{C-CClF}_2$  bzw.  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  verdünnter Lösung bei  $26^\circ\text{C}$ :

1.  $1\text{SbCl}_4\text{F} + n\text{CCl}_4$ ;
2.  $1\text{SbCl}_4\text{F} + n\text{CCl}_4 + n\text{FCl}_2\text{C-CClF}_2$ ;
3.  $1\text{SbCl}_4\text{F} + n\text{CCl}_4 + 2n\text{FCl}_2\text{C-CClF}_2$ ;
4.  $1\text{SbCl}_4\text{F} + n\text{CCl}_4 + n\text{CH}_3\text{NO}_2$ ;
5.  $1\text{SbCl}_4\text{F} + n\text{CCl}_4 + 2n\text{CH}_3\text{NO}_2$ .

übergeht als  $\text{SbCl}_4\text{F}$ . Die Ionenform ist austauschinaktiv. Damit ist in der Hauptsache die Verzögerung der Reaktion bei Anwendung von polaren Lösungsmitteln zu erklären. Es gibt aber noch einen weiteren Grund. Polare Lösungsmittel bilden stärkere Donator-Acceptor-Komplexe von der Art  $\text{SbCl}_{5-x}\text{F}_x \cdot \text{L}$  mit den  $\text{Sb-Cl-F}$ -Verbindungen als unpolare Lösungsmittel. Diese im Gleichgewicht mit den Ionen vorhandenen molekularen Verbin-

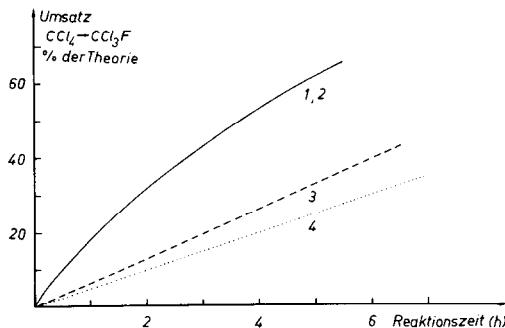


Abb. 8. Die Bildung von  $\text{CCl}_3\text{F}$  aus  $\text{SbCl}_4\text{F}$  bzw.  $1/3\text{SbCl}_2\text{F}_3$  und  $\text{CCl}_4$  in mit  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  verdünnter Lösung bei  $26^\circ\text{C}$ :

1.  $1\text{SbCl}_4\text{F} + 1,75(\text{CCl}_4 + 9\text{CH}_3\text{NO}_2)$ ;
2.  $1\text{SbCl}_4\text{F} + 3,5(\text{CCl}_4 + 9\text{CH}_3\text{NO}_2)$ ;
3.  $1/3\text{SbCl}_2\text{F}_3 + 1,75(\text{CCl}_4 + 9\text{CH}_3\text{NO}_2)$ ;
4.  $1/3\text{SbCl}_2\text{F}_3 + 1,75(\text{CCl}_4 + 9\text{CH}_3\text{NO}_2)$ .

dungen sind weniger austauschaktiv als Donator-Acceptor-Komplexe in schwach oder nicht polaren Lösungsmitteln. Dazu kommt, wie beschrieben, die partielle Blockierung von Sb-Cl-F-Verbindungen durch  $\text{SbCl}_5$ , wobei diese Verbindung in ihrer Wirksamkeit den polaren Lösungsmitteln entspricht. In Abb. 7 wird ein Beispiel der Verzögerung der Bildung von  $\text{CCl}_3\text{F}$  aus  $\text{SbCl}_4\text{F}$  und  $\text{CCl}_4$  durch Verdünnung mit  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  statt mit  $\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$  wiedergegeben, in Abb. 8 ein Vergleich der Chlor-Fluor-Austauschaktivität von  $\text{SbCl}_4\text{F}$  und  $\text{SbCl}_2\text{F}_3$  in mit  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  verdünnter Lösung.

### AsF<sub>3</sub> als Chlor-Fluor-austauschaktive Verbindung

$\text{CCl}_4$  wird von  $\text{AsF}_3$  nicht angegriffen. Bei Gegenwart von  $\text{SbCl}_5$  erfolgt aber eine Reaktion [14], weil dann zunächst durch Wechselwirkung zwischen  $\text{AsF}_3$  und  $\text{SbCl}_5$  Sb-Cl-F-Verbindungen gebildet werden [4]. Wird  $\text{AsF}_3$  gemeinsam mit  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SbCl}_4\text{F}$  oder  $\text{SbCl}_2\text{F}_3$  eingesetzt, so kann ein vollständiger Verbrauch des an As gebundenen Fluor erfolgen, zusätzlich zu der Reaktion, die die Antimonverbindungen allein geben würden.  $\text{AsF}_3$  ist offensichtlich in der Lage, die Komplexe  $(\text{SbCl}_{5-x}\text{F}_x)_n \cdot \text{SbCl}_5$  zu fluorieren und für den Austausch wieder frei zu machen. Die Geschwindigkeit der Chlor-Fluor-Austauschreaktion zwischen  $\text{SbCl}_{5-x}\text{F}_x$  ( $x \geq 0$ ) und  $\text{AsF}_3$  entspricht etwa der zwischen  $\text{SbCl}_{5-x}\text{F}_x$  und  $\text{CCl}_4$  (Abb. 9). Bei tieferen Temperaturen ( $0^\circ\text{C}$ ), in verdünnterer Lösung und bei grösseren Mengen  $\text{AsF}_3$  im Vergleich zu  $\text{SbCl}_{5-x}\text{F}_x$  (Abb. 10) reagiert  $\text{AsF}_3$  nicht vollständig nach der geschilderten Art, weil sich unter diesen Bedingungen Komplexe wie  $\text{SbCl}_4\text{F} \cdot \text{AsF}_3$  bilden, die eine verminderte Austauschwirkung aufweisen. In  $\text{AsF}_3$  als Lösungsmittel bildet sich das Gleichgewicht



aus [4].

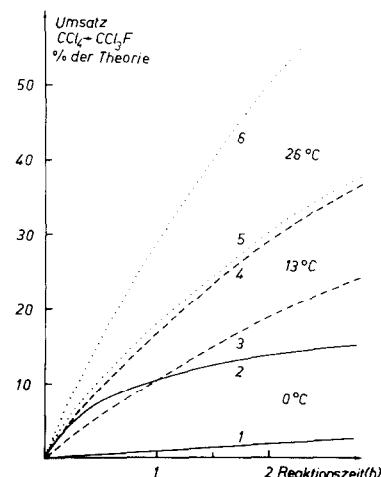
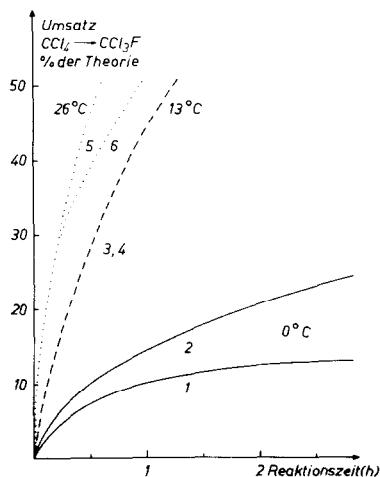


Abb. 9. Die Bildung von  $\text{CCl}_3\text{F}$  aus  $\text{SbCl}_4\text{F}$  bzw.  $(\text{SbCl}_5 + 1/5\text{AsF}_3)$  und überschüssigem  $\text{CCl}_4$  in Abhängigkeit von der Temperatur:

1.  $1\text{SbCl}_5 + 1/5\text{AsF}_3 + 10\text{CCl}_4 + 15\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$  ( $0^\circ\text{C}$ );
2.  $1\text{SbCl}_4\text{F} + 10\text{CCl}_4 + 15\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$  ( $0^\circ\text{C}$ );
3.  $1\text{SbCl}_5 + 1/5\text{AsF}_3 + 10\text{CCl}_4 + 15\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$  ( $13^\circ\text{C}$ );
4.  $1\text{SbCl}_4\text{F} + 10\text{CCl}_4 + 15\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$  ( $13^\circ\text{C}$ );
5.  $1\text{SbCl}_5 + 1/5\text{AsF}_3 + 10\text{CCl}_4 + 15\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$  ( $26^\circ\text{C}$ );
6.  $1\text{SbCl}_4\text{F} + 10\text{CCl}_4 + 15\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$  ( $26^\circ\text{C}$ ).

Abb. 10. Die Bildung von  $\text{CCl}_3\text{F}$  aus  $\text{SbCl}_4\text{F}$  bzw.  $1/3(\text{SbCl}_5 + \text{AsF}_3)$  und  $\text{CCl}_4$  in Abhängigkeit von der Temperatur:

1.  $1/3(\text{SbCl}_5 + \text{AsF}_3) + 1\text{CCl}_4 + 10\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$  ( $0^\circ\text{C}$ );
2.  $1\text{SbCl}_4\text{F} + 1\text{CCl}_4 + 10\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$  ( $0^\circ\text{C}$ );
3.  $1/3(\text{SbCl}_5 + \text{AsF}_3) + 1\text{CCl}_4 + 10\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$  ( $13^\circ\text{C}$ );
4.  $1\text{SbCl}_4\text{F} + 1\text{CCl}_4 + 10\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$  ( $13^\circ\text{C}$ );
5.  $1/3(\text{SbCl}_5 + \text{AsF}_3) + 1\text{CCl}_4 + 10\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$  ( $26^\circ\text{C}$ );
6.  $1\text{SbCl}_4\text{F} + 1\text{CCl}_4 + 10\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$  ( $26^\circ\text{C}$ ).

## Experimentelle Einzelheiten

Die Geschwindigkeit der Bildung von  $\text{CCl}_3\text{F}$  aus  $\text{CCl}_4$  wurde gaschromatographisch bestimmt.

Wir haben mit einem GIEDE-Gaschromatographen gearbeitet. Zur quantitativen Bestimmung der Komponenten  $\text{CCl}_3\text{F}$  und  $\text{CCl}_4$  in den Gemischen  $\text{CCl}_3\text{F}/\text{CCl}_4$  und  $\text{CCl}_3\text{F}/\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2/\text{CCl}_4$  dienten NM 1 - 1000-Säulen (Methylsilikonöl, 10% NM 1 - 1000 auf Chromosorb P, 60/80 mesh). Längere, engere Säulen wurden auf  $60^\circ\text{C}$  beheizt; kürzere, weitere (z. B.  $2\text{ m} \times 6\text{ mm}$ ) auf  $45^\circ\text{C}$ , noch kürzere bei Raumtemperatur verwendet. Für die Auftrennung der Gemische  $\text{CCl}_3\text{F}/\text{CCl}_4/\text{CH}_3\text{NO}_2$  ist eine andere Säulenfüllung vorteilhafter (Nitrilsilikongummi, 8% XE-60 auf  $0,2 - 0,4\text{ mm}$  Chromosorb T, mit den Säulenabmessungen  $1\text{ m} \times 4\text{ mm}$ ). Als Detektor diente in jedem Fall die Wärmeleitzelle.

Für jeden Versuch wurden genau eingewogene Mengen der Ausgangsstoffe zusammengegeben. Die Gesamtmenge an  $SbCl_{5-x}F_x$  betrug jeweils etwa 1 - 2 mMol, das Gesamtreaktionsvolumen 3 - 5 cm<sup>3</sup>. Als Reaktionsgefässe dienten kleine Schlenkgefässe. Es wurde unter weitmöglichstem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit gearbeitet.

Die experimentellen Ergebnisse haben wir in dieser Arbeit wegen der Vielzahl der Messwerte nicht in Tabellen, sondern in Kurven dargestellt. Diese Kurven repräsentieren in der Regel mehrere (2 - 4) Messreihen mit jeweils etwa 10 - 15 Messpunkten. Der relative Fehler innerhalb der Messreihe betrug  $\pm 5\%$ , der absolute Fehler bei der Bestimmung des Endumsatzes  $\pm 5\%$ .

$SbCl_4F$  wurde nach Kolditz [4] hergestellt,  $SbCl_2F_3$  nach Kolditz und von der Lieth [7],  $CCl_4$  sowie die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden bis zur gaschromatographischen Reinheit gereinigt und getrocknet.

Wegen weiterer experimenteller Einzelheiten sei auf die Dissertation von Schultz [15] verwiesen.

## Literatur

- 1 H. S. Booth und O. F. Swineheart, J. Amer. Chem. Soc., 57 (1935) 1333.
- 2 F. Swarts, Bull. Classe Sci. Acad. Roy. Belg., 24 (1892) 309; ibid., 29 (1895) 874.
- 3 A. L. Henne, in R. Adams (Ed.), Organic Reactions, Wiley, New York, Vol. II, 1944. p. 49.
- 4 L. Kolditz, Z. Anorg. Allg. Chem., 289 (1957) 128.
- 5 K. Dehnicke und J. Weidlein, Chem. Ber., 98 (1965) 1087.
- 6 H. Preiss, Z. Chem., 6 (1966) 350.
- 7 L. Kolditz und W. von der Lieth, Z. Anorg. Allg. Chem., 310 (1961) 236.
- 8 H. Preiss, Z. Anorg. Allg. Chem., 389 (1972) 254.
- 9 L. Kolditz und S. Engels, Z. Anorg. Allg. Chem., 302 (1959) 88.
- 10 G. Rockstroh, F. Wolf und G. Schwachula, Z. Chem., 10 (1970) 194.
- 11 U. Müller, K. Dehnicke und K. S. Vorres, J. Inorg. Nucl. Chem., 30 (1968) 1719.
- 12 L. Kolditz, D. Weisz und U. Calov, Z. Anorg. Allg. Chem., 316 (1962) 261.
- 13 W. Schmidt, D. Steinborn und L. Kolditz, Z. Chem., 10 (1970) 440.
- 14 H. A. Pacini, E. G. Teach, F. H. Walker und A. E. Pavlath, Tetrahedron, 22 (1966) 1747.
- 15 S. Schultz, Dissertation, Humboldt-Universität, Berlin, 1973.