

Über Fluorchemie. VI¹⁾

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 monotopie C—Cl-Bindungen. Dagegen werden alle (auch monotopie) 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

BOOTH²⁾ 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 Fluorverbindungen³⁾; in einem zusammenfassenden Aufsatz über Fluorierungen⁴⁾ läßt er sie als offenbar unwichtig bezeichnenderweise wieder weg. G. SCHIEMANN⁵⁾ formuliert sie für von RUFF beschriebene Komplexe $(\text{SbF}_5)_2\text{SbCl}_5$. 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-

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

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

³⁾ W. BOCKEMÜLLER, Organische Fluorverbindungen, Enke, Stuttgart 1936, 51.

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

⁵⁾ 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.

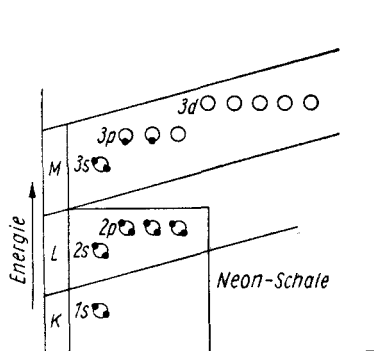


Abb. 1. Elektronenkonfiguration des Siliciums im Grundzustand (schematisch)

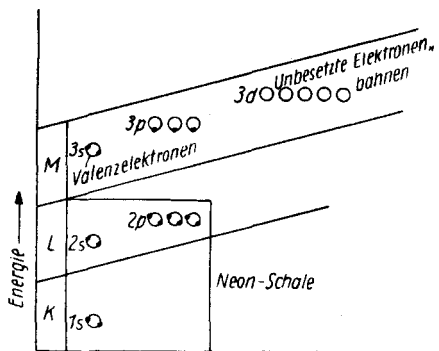


Abb. 2. Elektronenkonfiguration des Phosphors im Grundzustand (schematisch)

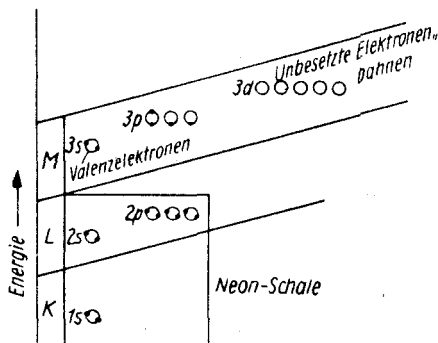


Abb. 3. Elektronenkonfiguration des Schwefels im Grundzustand (schematisch)

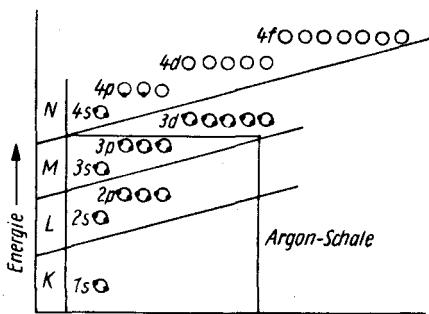


Abb. 4. Elektronenkonfiguration des Germaniums im Grundzustand (schematisch)

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 Bors⁶⁾ (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-

⁶⁾ 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 Zentralatome⁷⁾ in folgender Weise darstellen (Abb. 1–6)⁸⁾. 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 $3s^1p^3$ -Hybridisierungen im vierbindigen Zustand – in Gegenwart negativer Bindungspartner (SIE-

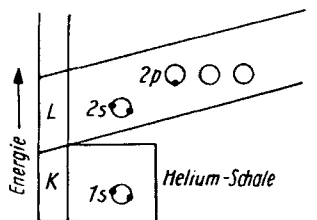


Abb. 5. Elektronenkonfiguration des Bors im Grundzustand (schematisch)

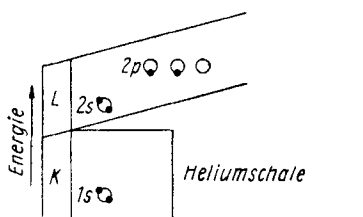
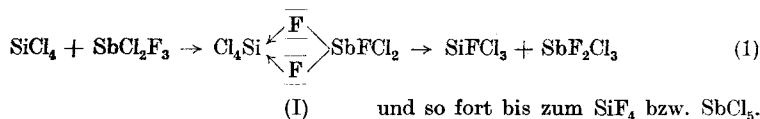


Abb. 6. Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffs im Grundzustand (schematisch)

BERT⁹⁾) mit unbenutzten Elektronenpaaren nucleophiler Reagenzien unter Ausbildung zusätzlicher koordinativ kovalenter Bindungen – also Übergang zur Fünf- und Sechsbindigkeit – schließlich $3s^1p^3d^2$ und beim Germanium u. U. nach $4s^1p^3$ auch $4s^1p^3d^2$ -Hybridisierung stattzufinden. Beim Zustandekommen von Bindungen entstehen aus den Atombahnen durch Überlappung Molekül-, „Bahnen“.

Von solchen Überlegungen ausgehend stellt sich BOOTH die Fluorierung mit der von SWARTS beschriebenen nucleophil wirkenden, aus SbF_3 und $SbCl_5$ entstandenen Verbindung $SbCl_2F_3$ beim Silicium folgendermaßen vor:



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

⁷⁾ 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 Metallchelateverbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim, Bergstr., 1958, 195, 227.

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

⁹⁾ H. SIEBERT in *Elektronentheorie der homöopolaren Bindung*, Akademie-Verlag, 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 $\left(\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \text{C} \diagup \\ \text{Cl} \end{array} \right)$ oder trigeminaler $\left(\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ -\text{C}-\text{Cl} \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \right)$ 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

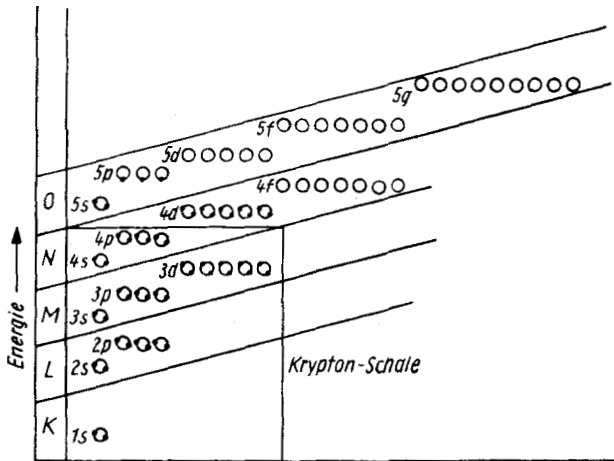
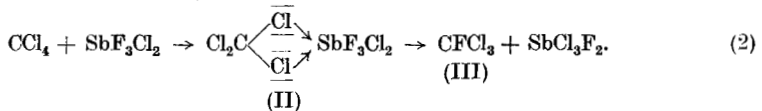


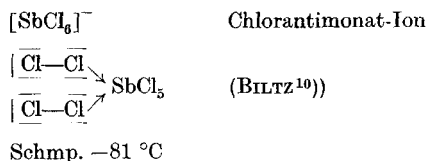
Abb. 7. Elektronenkonfiguration des Antimons im Grundzustand (schematisch)

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 „kovalenzmäßig ungesättigte“ Zustand des Antimons Veranlassung. Es gelte:

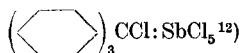


Der Komplex mit siebenbindigem Antimon (II) sei dann aber auch unbeständig. Er zerfalle in zweiter Reaktionsstufe unter Ausbildung einer C-F-Bindung (III). Der Vorgang vermöge sich mehrfach bis zum CCl_3F zu wiederholen.

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

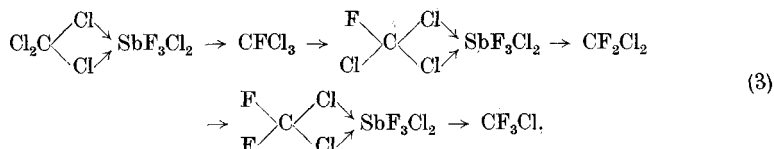


chloroformlösliche Komplexe $\text{SbCl}_5 \cdot \overline{\text{OH}_2}$,
 $\text{SbCl}_5 \cdot 4 \overline{\text{OH}_2}$ (ANSCHÜTZ¹¹)



und $\text{Li}[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_6]$ Lithiumhexaphenylantimonat (WITTIG¹³).

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 CCl_3F 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)-siliciumwasserstoffdichlorid oder an Spirokieselsäureestern gezeigt werden kann¹⁴).

Verbindungen mit „monotopem“ Halogen am Kohlenstoff >C-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 SbF_3Cl_2 nicht fluoriert werden. Sie werden auch durch Anti-

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

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

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

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

¹⁴ 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 monotoxes Halogen in den Gruppierungen $-\text{CF}_2\text{Cl}$, $-\text{CF}_2\text{Br}$ und $-\text{COCl}$ (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 fettgedruckten Halogenatome in folgenden Verbindungen fluorierbar:

Benzotrichlorid und Abkömmlinge:

a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$ ¹⁵) b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$ ¹⁶) c) $\text{FC}_6\text{H}_4\text{Cl}_3$ ¹⁷) d) $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CBr}_3$ ¹⁸)

Halogenierte Propene:

e) $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{CFCl}_2$ ¹⁹) f) $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{CF}_2\text{Cl}$ ¹⁹) g) $\text{CHCl}=\text{CF}-\text{CCl}_3$ ¹⁹) h) $\text{CHCl}=\text{CCl}-\text{CHCl}_2$ ²⁰) i) $\text{CHCl}=\text{CCl}-\text{CCl}_3$ ²¹) k) $\text{CHCl}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CCl}_3$ ²²) l) $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CCl}_3$ ²¹) m) $\text{CCl}_2=\text{CF}-\text{CCl}_3$ ¹⁹⁾²¹⁾²³) n) $\text{CCl}_2=\text{CCl}-\text{CHCl}_2$ ²⁰) (unter teilweiser Isomerisierung zu $\text{CHCl}=\text{CCl}-\text{CF}_3$) o) $\text{CCl}_2=\text{CCl}-\text{CCl}_3$ ²¹) p) $\text{CF}_2=\text{CCl}-\text{CF}_2\text{Cl}$ ²¹).

α -Halogenäther und α -Halogenthioäther:

q) $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CCl}_3$ ²⁴) r) $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CCl}_3$ ²⁵) s) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{CCl}_3$ ²⁶).

Säurechloride:

Z. B. t) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ ²⁷) u) CH_3COCl ²⁷) v) $\text{CH}_2\text{F}-\text{COCl}$ ²⁸).

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

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

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

¹⁸) M. MARKARIAN, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1858 (1952).

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

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

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

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

²³) A. L. HENNE u. F. W. HAECKEL, J. Amer. chem. Soc. **63**, 3476 (1941).

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

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

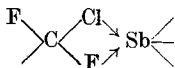
²⁶) L. M. YAGUPOL'SKII u. M. S. MARENETS, Z. allg. Chem. **24**, 887 (1954) (russ.), C. A. **49**, 8172e (1955).

²⁷) S. A. WOSNESENSKI, Z. allg. Chem. [71] **9**, 2148—52 (1939), (russ.); Chem. Zbl. 1940 I, 2787.

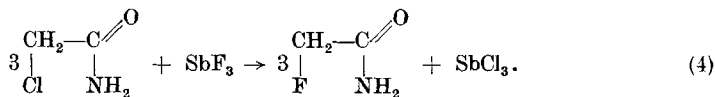
²⁸) B. C. SAUNDERS u. G. J. STACEY, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1773 (1948).

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 C₂Cl₄, C₆H₅Cl) werden von Antimontrifluorid nicht fluoriert, da offenbar die freien Elektronenpaare am Chlor mit der Doppelbindung in Wechselwirkung treten.

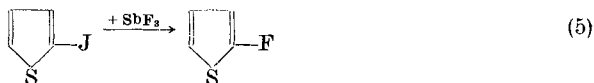
Für eine Fluorierung halogener Propene mit SbF₃ ist erste Voraussetzung, daß mindestens ein Halogenatom an einem Kohlenstoffatom der Doppelbindung vorhanden sein muß. Fluoriert werden aber auch dann nur Halogene der von der C=C-Doppelbindung abliegenden Methylgruppe („Allylstruktur“²¹⁾): Aus den Beispielen f) und p) muß man den Schluß ziehen, daß auch die Anordnung



wirksam werden kann. So erklärt sich die Fluorierung von monotopelem Chlor in der Gruppierung -CF₂Cl. Eine Ausnahme von der Regel, daß monotopeles Chlor mit SbF₃ allein nicht fluoriert wird, bildet die in der Patentliteratur beschriebene Umsetzung von Monochloressigsäureamid zu Monofluoressigsäureamid²⁹⁾.



Außergewöhnliche Verhältnisse scheinen auch bei der Fluorierung von α -Jodthiophen mit SbF₃ in Nitromethan vorzuliegen



(Ausb. 10%), bei der geringe Mengen Jod frei werden. α -Chlor- und α -Bromthiophen reagieren nicht³⁰⁾. Auf die besonderen Umstände bei der Fluorierung von Säureamiden und Säurehalogeniden kommen wir in einer späteren Arbeit zurück.

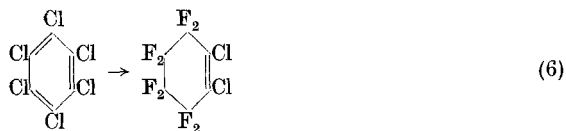
Setzt man dem SbF₃ fünfwertiges Antimon (oder freies Chlor bzw. Brom zu, wodurch sich auch fünfwertiges Antimon bilden kann), oder benutzt man Antimonpentafluorid, so sind diese, wie seit den Arbeiten von SWARTS³¹⁾ bekannt ist, ziemlich allgemein wirkende Fluorierungs-

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

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

³¹⁾ 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 ausgetauscht³²⁾.

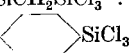


Fluorierungen mit Antimontrifluorid in der Siliciumchemie

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, >Si-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

	$\text{SbF}_3 + \text{Sb(V)}$	Ref.	SbF_3	Ref.
SiCl_4	+	2) 37)	+	33)
HSiCl_3	+	34) 35)	+	36)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OSiCl}_3$			+	37)
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SiCl}_2$			+	37)
$\text{Cl}_3\text{SiOSiCl}_3$	+	38)	+	38)
CH_3SiCl_3	+	39)	+	39)
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	+°	40)	+°°	40)
$\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$			+	41)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$?		+	40)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$			+	42)
$n\text{C}_3\text{H}_7\text{SiCl}_3$	+°°	43)	+°°	43)
$i\text{C}_3\text{H}_7\text{SiCl}_3$	+	44)	?	
$\text{C}_4\text{H}_9\text{SiCl}_3$	+	45)	+°°	45)
$\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{SiCl}_3$			+	46)
CF_3 			+	47)
SiBr_4	gehe schlecht	48)	+	48)

° Zwischenfluorierungsprodukte bevorzugt

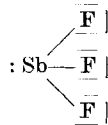
°° Höchste Fluorierungsstufe bevorzugt

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

³³⁻⁴⁸⁾ 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 $\text{SbF}_3 + \text{Sb(V)}$ 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 $\text{SbF}_3 + \text{Sb(V)}$ ausgeführte Fluorierung teils von denselben, teils von anderen Untersuchern auch mit SbF_3 allein vorgenommen werden konnte (s. Tab. 1).

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



Röntgenstrukturanalysen (A. BYSTRÖM und Mitarbeiter⁴⁹) 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 ist⁵⁰). (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

³³) Im Gegensatz zu BOOTH u. SWINEHART²) sowie EMELÉUS u. HEAL³⁷) konnten wir feststellen, daß SiCl_4 mit Antimotrifluorid 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.

³⁴) H. S. BOOTH u. W. D. STILLWELL, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1531 (1934).

³⁵) H. J. EMELÉUS u. A. G. MADDOCK, J. chem. Soc. London (1944), 293–296.

³⁶) O. RUFF u. C. ALBERT, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 53 (1905).

³⁷) H. J. EMELÉUS u. H. G. HEAL, J. Chem. Soc. (1944), 293–296.

³⁸) H. S. BOOTH u. R. A. OSTEN, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1092 (1945).

³⁹) H. S. BOOTH u. W. F. MARTIN, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2655 (1946).

⁴⁰) H. S. BOOTH u. J. F. SUTTLE, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2658 (1946).

⁴¹) H. S. BOOTH u. R. L. JARRY, J. Amer. chem. Soc. **71**, 971 (1949).

⁴²) H. S. BOOTH u. P. H. CARNELL, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2650 (1946).

⁴³) H. S. BOOTH u. H. S. HALBEDEL, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2652 (1946).

⁴⁴) H. S. BOOTH u. D. R. SPESARD, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2660 (1946).

⁴⁵) H. S. BOOTH u. A. A. SCHWARZ, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2662 (1946).

⁴⁶) H. GROSSE-RUYKEN u. H. BEYER, Chem. Techn. **8**, 689 (1956).

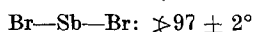
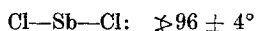
⁴⁷) L. W. FROST, A. P. 2636896 (29. 9. 1949); Chem. Zbl. 1954, 4503.

⁴⁸) W. C. SCHUMB u. H. H. ANDERSEN, J. Amer. chem. Soc. **58**, 994 (1936).

⁴⁹) A. BYSTRÖM u. A. WESTGREN, Ar. kem. Min. **17 B** Nr. 2, 1 (1943).

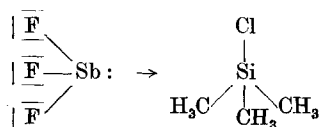
⁵⁰) A. BYSTRÖM u. K. A. WILHELM, Ar. kem. Min. **3** (Nr. 50), 461–7 (1951).

im SbF_3 betrage $81,9^\circ$, die beiden anderen $104,3^\circ$. Diese Unterschiede sind offenbar als Verzerrung durch gegenseitige Beeinflussung zu deuten. Als Mittelwert ergibt sich ein $\text{F}-\text{Sb}-\text{F}$ -Bindungswinkel von $96,8^\circ$, der sich in die der Reihe der übrigen Antimontrihalogenide⁵¹⁾ einpaßt:



Ebenso wie bei diesen deuten die gefundenen Werte für die $\text{F}-\text{Sb}-\text{F}$ -Winkel darauf hin, daß das in der SbF_3 -Molekel 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 sind⁵²⁾.

Es wäre infolgedessen denkbar, und wir⁵³⁾ gingen dieser Frage nach, daß das Antimontrifluorid bei der Fluorierung von $\text{Si}-\text{Cl}$ -Bindungen wegen seines unbenutzten Elektronenpaares am Antimon und nicht wegen der einsamen Elektronenpaare am Halogen als nucleophiles Reagens wirke.



So könnten sich die Unterschiede im Verhalten von monotopen $\text{Si}-\text{Cl}$ - und $\text{C}-\text{Cl}$ -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 Elektronenpaares 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-

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

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

⁵³⁾ 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 Trimethylchlorsilan⁵⁴⁾ und Dimethyldichlorsilan durch. Die lebhaft 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 trägeren 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 durch⁵⁵⁾:

I. Umsetzung von Dimethyldichlorsilan

Bortrifluorid wurde aus NaBF_4 mit B_2O_3 in konz. H_2SO_4 ⁵⁶⁾ dargestellt. Von Verunreinigungen befreien wir es durch fein auf Glaswolle verteiltes Bortrioxyd und ein Gemisch aus konz. Schwefelsäure und Bortrioxyd. Nach Durchgang durch eine mit fester Kohlen säure 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

⁵⁴⁾ Die ersten orientierenden Vergleichsversuche über die Fluorierung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ bzw.  CCl_3 mit $\text{SbF}_3 + \text{BF}_3$ wurden von H. MADAI durchgeführt.

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

⁵⁶⁾ 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

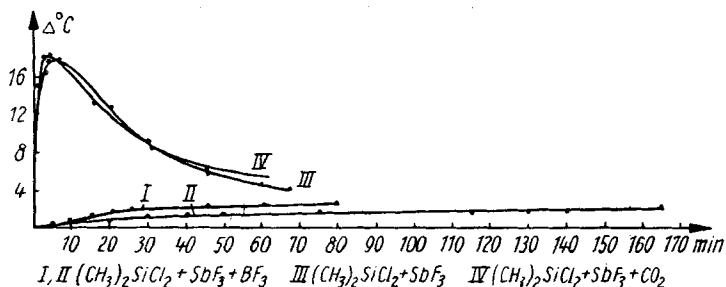


Abb. 8. Temperaturverlauf der Umsetzungen $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 + \text{SbF}_3 + \text{BF}_3$ (I u. II)
 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 + \text{SbF}_3$ (III) $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 + \text{SbF}_3 + \text{CO}_2$ (IV)

einer Tieftemperaturkolonne destilliert. Wir fanden $1,5$ g (~ 15 mMol) Dimethyldifluorsilan (Sdp. 3°C) und nach Abdestillieren des nicht umgesetzten Chlorsilans einen kristallisierten Rückstand von 3 g (~ 13 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 $2,1^\circ\text{C}$. 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 lebhaftere Gasentwicklung. Die Temperatur stieg in 30 Sekunden um 9°C und nach einigen Minuten um 18°C an (Abb. 8, Kurve III). Aufarbeitung der Umsetzungsprodukte 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 Trimethyldifluorsilan (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 Trimethylchlorsilan

Da wir beobachtet hatten, daß die Fluorierung des Trimethylchlorsilans 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 Bortrifluorid gefüllt werden konnte. In ihm wurde nach Sättigen des Antimontrifluorids (9 g = 0,05 Mol) mit Bortrifluorid 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.

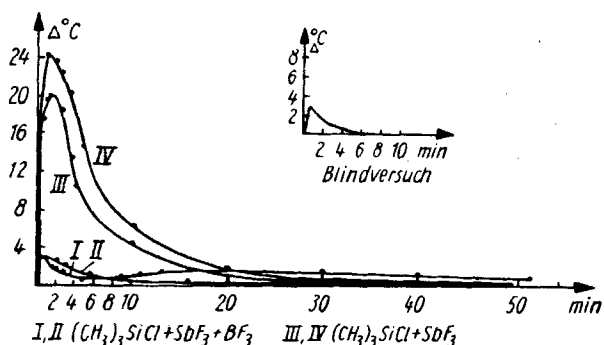


Abb. 9. Temperaturverlauf der Umsetzungen $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl} + \text{SbF}_3 + \text{BF}_3$ (I u. II)
 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl} + \text{SbF}_3$ (III u. IV)

Wir beobachteten einen sofortigen Temperaturanstieg um 3°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°C) und als Rückstand 2 g kristallisiertes, verunreinigtes Antimontrichlorid (~ 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 durchgeführten 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 ~ 1 g Trimethylfluorsilan (10 mMol), sowie als Rückstand lediglich 0,5 g (2 mMol) kristallisiertes Antimontrichlorid nachgewiesen werden.

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

Fluorierung von Benzotrichlorid

Zum Vergleich setzten wir mit Antimontrifluorid fluorierbares Benzotrichlorid (Sdp. $220,8^\circ\text{C}$) 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 $\sim 10^\circ\text{C}$ an, um nach 8 Minuten allmählich wieder zu fallen. Nach 2 Stunden wurden die flüssigen Anteile von dem zusammengesinterten, 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 Na_2SO_4 wurde über eine 10-cm-Kolonnen destilliert. 25 g ergaben 3,5 g einer im Siedebereich von 126 bis 197°C herausgeschnittenen farblosen Fraktion (Hauptmenge Sdp.: $130\text{--}150^\circ\text{C}$), in der 22,5% F und 22,1% Cl nachgewiesen werden konnten.

Nach SWARTS¹⁵⁾ werden in der Hitze sehr leicht das Trifluorid, $\langle \text{---} \rangle \text{CF}_3$, (Sdp. $102,5\text{--}103,2^\circ\text{C}$), bei niedrigen Temperaturen dagegen langsam das Difluorid, $\langle \text{---} \rangle \text{CF}_2\text{Cl}$ (Sdp. 142°C) und sehr langsam das Monofluorid, $\langle \text{---} \rangle \text{CFCl}_2$, (Sdp. $178\text{--}180^\circ\text{C}$) gebildet.

Damit war erwiesen, daß eine Reaktion zwischen Antimontrifluorid und Benzotrichlorid stattgefunden hatte. Die auf angewandter 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 ~ 7 Minuten und nach 12 Minuten allmählicher Temperaturabfall. Aus dem nach zwei Stunden aufgearbeiteten schwarzbraunen, flüssigen Reaktionsprodukt (24 g) vermochten wir wiederum 4 g einer Fraktion im Siedebereich von $120\text{--}185^\circ\text{C}$ abzutrennen (27,8% F und 14,6% Cl, Umsatz 39%, bez. auf eingesetztes SbF_3). Eine Hemmung der Fluorierung ist also auch bei noch nachdrücklicherer Einwirkung des 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 $140\text{--}192^\circ\text{C}$ (Hauptmenge Sdp.: $139\text{--}148^\circ\text{C}$) 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 erwärmten 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 WALKUP⁵⁷⁾ 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.

⁵⁷⁾ 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.