

Über fluorhaltige Verbindungen der Elemente der V. Hauptgruppe. XVII¹⁾

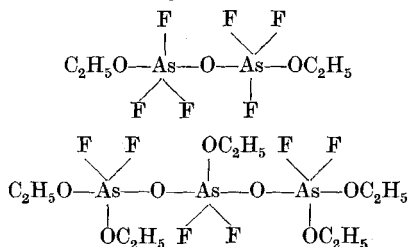
Über oligomere Fluoroarsensäureester

Von LOTHAR KOLDITZ, DIETMAR RAU und MANFRED SCHATZ

Herrn Professor Dr. L. Wolf zum 65. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

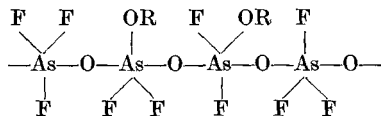
Aus dem durch schnelle Oxydation von Fluoroarsen(III)-säureestern erhaltenen Gemisch polymerer Fluoroarsen(V)-säureester wurden durch Hochvakuumdestillation ein dimerer und ein trimerer Ester mit folgenden Zusammensetzungen isoliert:



Der trimere Ester läßt sich auch mit Hilfe eines Extraktionsverfahrens gewinnen. Die Bildung dieser Substanzen wird im Hinblick auf den früher aufgestellten Reaktionsmechanismus besprochen. Die neben den polymeren Fluoroestern entstehende Verbindung $[\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4][\text{AsF}_6]$ ist im Hochvakuum destillierbar, offenbar in der isomeren homöopolaren Form $\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{F}_3$.

A. Allgemeiner Teil

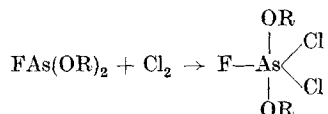
Bei der schnellen Oxydation von Mono- bzw. Difluoroarsen(III)-säureestern ($\text{FAs}(\text{OR})_2$, F_2AsOR) mit Chlor oder Brom entsteht ein Gemisch polymerer Fluoroarsensäureester²⁾, die pro Arsen weniger als 3 Fluoratome gebunden enthalten und formelmäßig etwa folgendermaßen dargestellt werden können:



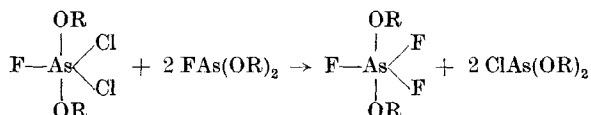
¹⁾ XVI. Mitteilung: L. KOLDITZ u. W. VON DER LIETH, Z. anorg. allg. Chem. im Druck.

²⁾ L. KOLDITZ u. D. HASS, Z. anorg. allg. Chem. im Druck.

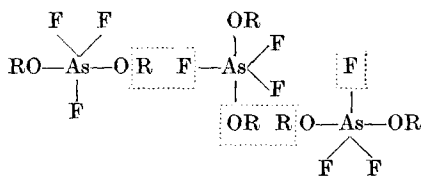
Der Reaktionsmechanismus wurde so gedeutet, daß zunächst eine Halogenanlagerung an den Fluoroarsen(III)-säureester erfolgt, z. B.



Die entstehende Verbindung mit Koordinationszahl 5 am Arsen tauscht mit überschüssigem Fluoroarsen(III)-ester Chlor gegen Fluor aus, wobei die interessante Verbindung $\text{As(OR)}_2\text{F}_3$ entsteht, die als Schlüsselsubstanz im Reaktionsgeschehen fungiert:

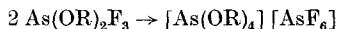


Sie liefert durch intermolekulare ROR- bzw. RF-Abspaltung die polymeren Ester



Auch bei der Oxydation von Difluoroarsen(III)-säureester entsteht die Verbindung $\text{As(OR)}_2\text{F}_3$. Außer dem Halogenaustausch ist dann noch ein Austausch von Cl gegen OR-Gruppen anzunehmen²⁾.

$\text{As(OR)}_2\text{F}_3$ liefert nicht nur polymere Ester, sondern setzt sich auch in einer Isomerisierungsreaktion zu der salzartigen Verbindung $[\text{As(OR)}_4][\text{AsF}_6]^{3)}$ um:



Es ist daher verständlich, daß die polymeren Ester stets mit dem erwähnten Hexafluoroarsenat verunreinigt sind. Das Hexafluoroarsenat entsteht in günstiger Ausbeute, wenn die Oxydation der Fluoroarsen(III)-säureester in Lösung (CCl_4) und möglichst langsam bei niedrigen Temperaturen vorgenommen wird. Bei schneller Oxydation in konzentrierter Lösung oder auch ohne Lösungsmittel herrscht die Kondensationsreaktion vor. Wir erhielten Rohprodukte, deren mittleres Molekulargewicht in Benzol bei 2000 bestimmt wurde²⁾.

Es war nun zu versuchen, die polymeren Ester von der Hexafluoroarsenatverunreinigung zu trennen und womöglich die ersten Glieder der Reihe, also oligomere Fluoroarsensäureester in reiner Form zu isolieren.

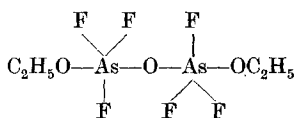
³⁾ L. KOLDITZ u. D. HASS, Z. anorg. allg. Chem. im Druck.

Gewinnung eines dimeren Fluoroarsen(V)-esters

Um die Reaktion weitestgehend in Richtung auf die Bildung polymerer Ester zu verschieben, verzichteten wir auf die Anwendung von Lösungsmitteln und leiteten Chlor in raschem Strom direkt in Difluoroarsen(III)-säureäthylester ein. Das dabei erhaltene kristalline Produkt bestand im wesentlichen aus polymeren Fluoroarsen(V)-estern, enthielt aber immer noch etwa 4% $[\text{As}(\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_4)] [\text{AsF}_6]$.

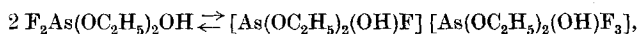
Durch Adsorption der polymeren Ester an Aktivkohle gelang zwar eine Isolierung des Hexafluoroarsenats, jedoch waren die Ester praktisch nicht mehr von der Aktivkohle herunterzulösen. Als günstige Trennmethode erwies sich hingegen die Hochvakuumdestillation bei 10^{-3} bis 10^{-4} Torr.

Bei einer Badtemperatur zwischen 90 und 120 °C destilliert eine wasserklare Flüssigkeit, die sich bei etwa -26° verfestigt und ein Molekulargewicht von 360 aufweist. Analytisch ergibt sich ein Atomverhältnis von As:F = 1:3. Danach läge ein dimerer Ester folgender Zusammensetzung vor:



Das berechnete Molekulargewicht dieser Substanz beträgt 370. Ebenfalls in Einklang mit dieser Struktur stehen C- und H-Bestimmungen (gef. 13,1 C, ber. 13,0% C; gef. 3,0% H, ber. 2,7% H).

In Acetonitril zeigt der Ester keine elektrolytische Dissoziation. Die spezifische Leitfähigkeit einer 0,005-molaren Lösung betrug bei 20 °C z. B. $3,7 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Die Eigenleitfähigkeit des verwendeten Acetonitrils wurde bei der gleichen Temperatur zu $1,5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bestimmt. In Lösungen von $[\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4] [\text{AsF}_6]^3$ werden unter analogen Bedingungen spezifische Leitfähigkeiten in der Größenordnung $10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ gemessen. Auch monomere Fluoroarsensäureester, die sich in dem polaren Lösungsmittel Acetonitril zu salzartigen Verbindungen umlagern, z. B.



zeigen in Acetonitril unter den genannten Bedingungen Leitfähigkeitswerte in der Größenordnung $10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (vgl. ⁴⁾). Der dimere Ester unterscheidet sich also auch in dieser Hinsicht deutlich von den genannten Substanzen, was mit der obigen Formulierung durchaus übereinstimmt.

Wie alle Fluoroarsensäureester ist der dimere Ester äußerst hygroskopisch. Die Umsetzungen führen nur bei strengstem Ausschluß von

⁴⁾ L. KOLDITZ u. D. HASS, Z. anorg. allg. Chem. **307**, 290 (1961).

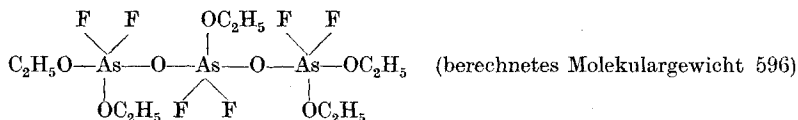
Luftfeuchtigkeit zum Ziel. Längeres Aufbewahren im verschlossenen Gefäß bei Zimmertemperatur verursacht ebenfalls Zersetzung, was sich in einer zunehmenden Braunfärbung bemerkbar macht. Lediglich bei Trokeneistemperatur kann man den Ester ohne merkliche Dunkelfärbung längere Zeit aufbewahren.

Ein trimerer Fluoroarsen(V)-ester

Versucht man das nach Abdestillieren des dimeren Esters zurückbleibende Gemisch durch Erhöhung der Badtemperatur weiter aufzutrennen, so erhält man bei einer Temperatur von 140 bis 145 °C eine Flüssigkeit als Destillat, die sich bald in eine feste weiße Substanz vom Schmelzpunkt 63 °C umwandelt. Es handelt sich hierbei um das bereits oben erwähnte Hexafluoroarsenat $[\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4][\text{AsF}_6]$. Diese Substanz muß offensichtlich in der homöopolaren Form $\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{F}_3$ destillieren (Kondensation als Flüssigkeit!), die sich dann in die heteropolare Form umwandelt. Auf Grund dieser Umwandlungsfähigkeit löst sich das Salz auch in geringer Menge in Benzol zu einer Lösung mit sehr geringer Leitfähigkeit. Es ist dann die homöopolare Form vorhanden. Damit ist aber auch nicht die Möglichkeit gegeben, das Salz von den polymeren Estern auf einfache Weise mit Hilfe von Benzol abzutrennen. Zwar unterscheiden sich die Löslichkeiten, vollständige Trennungen in einer Operation gelingen jedoch nicht.

Nach Steigerung der Badtemperatur auf 155 °C destilliert eine neue Flüssigkeit. Allerdings wird hier bereits die Zersetzung des Rückstandes sehr deutlich. Bei 170 °C ist die Zersetzung so stark, daß keine reinen Produkte mehr abdestillieren.

Das im Bereich der Badtemperatur von 160 °C destillierende Produkt verfestigte sich zu weißen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 80 °C lag. Die Analyse lieferte ein Verhältnis von $\text{As}:\text{F} = 1:2$. Der Fluorgehalt ist nunmehr geringer als bei den ersten Produkten, was zu erwarten ist, da die Ausgangsmischung ein Verhältnis von $\text{As}:\text{F} \approx 1:2,2$ aufwies. Die Substanz hatte im Mittel ein Molekulargewicht von 563, die Formulierung als trimerer Ester ist damit gerechtfertigt:

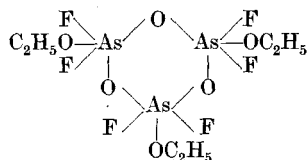


Die Isolierung des trimeren Esters durch Extraktion

Die durch Oxydation von Monofluoroarsen(III)-säurediäthylester erhaltenen polymeren Produkte sind praktisch von gleicher Beschaffenheit

wie die oben beschriebenen. Die Verunreinigung an $[\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4][\text{AsF}_6]$ tritt hier ebenfalls auf. Daran ändert sich nichts, wenn das Oxydationsmittel geändert wird, wenn etwa an Stelle von Chlor mit Brom oder, was auch möglich ist, mit SO_2Cl_2 oxydiert wird.

Die direkte Oxydation des Monofluoroesters mit Chlor ohne Anwendung eines Lösungsmittels liefert ein Rohprodukt, das nach Waschen mit CCl_4 bei 83 bis 85 °C schmilzt. Es enthielt neben polymeren Fluoroarsen(V)-estern etwa 12% $[\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4][\text{AsF}_6]$. Eine Extraktion mit CCl_4 bringt nicht den gewünschten Erfolg, da die gesamte Substanz in diesem Lösungsmittel nur schwer löslich ist. Nach zahlreichen Versuchen mit verschiedenen Lösungsmitteln erwies sich aber ein Gemisch von CCl_4 und Benzol (Verhältnis etwa 2:1) für die Extraktion geeignet. Das feste Rohprodukt verflüssigt sich bei Zugabe des Lösungsmittelgemisches und trennt sich in zwei Schichten. In der unteren Schicht reichert sich $[\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4][\text{AsF}_6]$ an. Durch mehrfaches Wiederholen der Extraktion konnte schließlich aus der oberen Schicht des letzten Extraktionsversuches ein Fluoroarsen(V)-ester isoliert werden, dessen Eigenschaften (Zusammensetzung, Schmelzpunkt, Molekulargewicht) mit dem oben beschriebenen trimeren Ester übereinstimmen. Besonders hinzuweisen ist auf die erhaltenen C- und H-Werte: 20,4% C; 4,3% H. Für den trimeren Ester berechnen sich 20,7% C und 4,2% H. Die Werte zeigen deutlich, daß es sich um einen kettenförmigen Ester und nicht etwa um eine Ringverbindung folgender Struktur handelt:



Für die Ringverbindung berechnen sich 13,8% C und 2,88% H. Das Molekulargewicht der Ringverbindung liegt bei 522. Gefunden wurde bei dem durch Extraktion isolierten Ester in Übereinstimmung mit dem durch Hochvakuumdestillation gewonnenen ein Wert von 560. Da man bei diesen sehr hygroskopischen Verbindungen eher ein etwas zu niedriges als ein zu hohes Molekulargewicht findet, spricht auch diese Bestimmung für die Kettenverbindung. Die Verteilung der einzelnen Gruppen auf die As-Atome ist nicht bewiesen, die angegebene ist aber sehr wahrscheinlich.

Der kettenförmige trimere Ester ist eine farblose, kristalline Substanz, die ebenso wie der dimere Ester eine starke Hydrolysenempfindlichkeit aufweist. Sie ist leicht löslich z. B. in Benzol, Acetonitril, Aceton, Methylchlorid, Äther, Tetrahydrofuran, Chloroform, dagegen schwer löslich in

CCl_4 und Cyclohexan. Die spezifische Leitfähigkeit in Acetonitril liegt in der gleichen Größenordnung wie die des dimeren Esters.

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß die Isolierung der beiden oligomeren Fluoroarsen(V)-ester den von uns bei der Oxydation von Fluoroarsen(III)-säureestern angenommenen Reaktionsmechanismus²⁾ erhärtet.

B. Experimenteller Teil

Gewinnung des polymeren Estergemisches durch Oxydation von Difluoroarsen-(III)-säureäthylester

In einem Dreihalskolben (100 ml), der mit Einleitungsrohr, Thermometer und Rückflußkühler versehen war, wurden 50 ml $\text{F}_2\text{AsOC}_2\text{H}_5$ (vgl. ³⁾) in raschem Chlorstrom oxydiert. Die Temperatur steigt dabei in kurzer Zeit auf 80 bis 85 °C an, und die am Anfang hellgelbe Lösung wird zunehmend dunkler. Das unreine Estergemisch zeigt bei diesen Temperaturen also beginnende Zersetzung. Dabei kann auch die sehr aggressive, aus AsF_3 und Cl_2 entstehende Verbindung $[\text{AsCl}_4][\text{AsF}_6]$ ⁶⁾ mit eine Rolle spielen. Besonders leicht bildet sich diese Verbindung bei Gegenwart von AsCl_3 ⁶⁾, das auch wie AsF_3 während der Reaktion entsteht²⁾. Nach etwa 30 Minuten ist die Reaktion praktisch beendet. Es wurde so lange Chlor eingeleitet, bis sich die Reaktionsmischung wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt hatte. Flüchtige Produkte mit 3wertigem Arsen (im wesentlichen AsCl_3 und wenig AsF_3) wurden zunächst bei Zimmertemperatur im Vakuum (2 Torr) abgezogen. Ein Erwärmen ist am Anfang nicht ratsam, da die Flüssigkeit stark schäumt. Wenn die ersten Anteile übergangen sind, darf die Temperatur langsam (innerhalb von 4–5 Stunden) auf 80 °C gesteigert werden. Entweichen bei dieser Temperatur keine flüchtigen Produkte mehr, wird abgebrochen und das Gefäß zur Kristallisation in einen Kühlschränk gestellt. Oberhalb 80 °C zersetzt sich das Rohprodukt sehr stark. Es entsteht ein teerähnliches Öl, das nicht mehr kristallisiert. Die abgeschiedenen Kristalle wurden stets unter Feuchtigkeitsausschluß auf einer G3-Fritte von flüssigen Bestandteilen getrennt und zweimal mit 1 bis 2 ml CCl_4 (über Phosphor(V)-oxyd getrocknet) gewaschen. Ausbeute 2 bis 3 g. Das kristalline Rohprodukt wies ein Verhältnis von $\text{As}:\text{F} \approx 1:2,2$, auf, enthielt etwa 4% $[\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4][\text{AsF}_6]$ und hatte ein mittleres Molekulargewicht von 615.

Hochvakuumdestillation des kristallinen Rohprodukts

Die erhaltenen Kristalle wurden in einer Mikroapparatur geschmolzen und der Hochvakuumdestillation (10^{-3} bis 10^{-4} Torr) unterworfen. Man kann diese Substanz höher erhitzen als das nach der Direktchlorierung erhaltene Gemisch, die thermische Zersetzung ist geringer. Bei einer Badtemperatur zwischen 90 und 120 °C ging der dimere Fluoroester als wasserklare Flüssigkeit über. Die nächste Fraktion wurde bei einer Badtemperatur von 140 bis 145 °C erhalten. Die zunächst abgeschiedenen klaren Flüssigkeitströpfchen erstarrten bald zu den farblosen Kristallen der Verbindung $[\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4][\text{AsF}_6]$. Bei etwa 155 bis 160 °C läßt sich der trimere Ester isolieren. Ein Erhitzen des Destillationsrückstandes über diese Badtemperatur hinaus führt zu starker Zersetzung.

⁵⁾ L. KOLDITZ, Z. anorg. allg. Chem. **280**, 313 (1955).

⁶⁾ L. KOLDITZ, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 135 (1957).

Gewinnung des polymeren Estergemisches durch Oxydation von Monofluoroarsen(III)-säurediäthylester

60,5 g $\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (0,29 Mol) wurden mit 19,02 g AsF_3 (0,15 Mol) zur Reaktion gebracht und dann mit Chlor in schnellem Strom ohne Zugabe eines Lösungsmittels oxydiert. Die Temperatur stieg sehr schnell an. Von 105 °C an zeigte sich eine braune Färbung, die in dunkelbraun überging. 5 Minuten nach dem Beginn des Chloreinleitens wurde die Maximaltemperatur von 125 °C gemessen. Die Temperatur fiel dann wieder langsam und das Reaktionsgemisch hellte sich auf. Nach einer Stunde ist der Versuch beendet. Die flüchtigen Produkte wurden, wie oben beschrieben, im Ölpumpenvakuum abgesaugt (Badtemperatur 50 bis 55 °C). Nach 30 bis 45 Minuten entstand dabei eine Trübung. Im Eisschrank kristallisierte die Mischung leichter als im Falle des Difluoroarsen(III)-säureesters zu einer gelben Masse, die auf eine G 3-Fritte gebracht und abgesaugt wurde.

Man darf das Reaktionsgemisch nicht zu lange im Vakuum behandeln und auch nicht zu lange kühlen, da man sonst eine sehr feste Masse erhält, die sich nicht mehr ohne weiteres auf die Fritte bringen läßt. Sämtliche Arbeiten müssen unter Schutzgas ausgeführt werden. Luftfeuchtigkeit ist streng auszuschließen.

Nach dem Waschen der Kristalle mit trockenem CCl_4 hatte das kristalline Rohprodukt einen Schmelzpunkt von 83 bis 85 °C, das Verhältnis von As:F betrug 1:2,3, der Gehalt an $[\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4][\text{AsF}_6]$ lag bei 12%.

Isolierung des trimeren Esters durch Extraktion

Etwa 4 g des nach der vorangehenden Vorschrift gewonnenen Produktes und 40 ml CCl_4 wurden unter Schutzgas (Ausschluß von Luftfeuchtigkeit) nach und nach mit 20 ml Benzol versetzt und stets gut durchgeschüttelt. Es entstehen dann zwei Schichten. In der unteren Schicht hatte sich $[\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4][\text{AsF}_6]$ angereichert. Durch Eindampfen beider Schichten im Vakuum lassen sich die entsprechenden Substanzen isolieren. Durch nochmalige Extraktion der aus der oberen Schicht gewonnenen Kristalle wurde der Gehalt an Hexafluoroarsenat bereits auf 0,5% herabgedrückt.

Die Analysen der Verbindungen

Nach Hydrolyse der Verbindungen in Lauge wurde, wie früher beschrieben⁷⁾, die Arsen-Fluor-Trennung durchgeführt. Auf diese Weise wird bei den reinen Estern alles Arsen und Fluor erfaßt. Tritt $[\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4][\text{AsF}_6]$ als Verunreinigung auf, so verläuft die Hydrolyse nicht vollständig. Die Hexafluoroarsenationen bleiben erhalten. Sie können mit Nitronacetat ausgefällt und bestimmt werden. Das gesamte Arsen und Fluor wird bei den verunreinigten Estern erst nach Eindampfen der alkalischen Hydrolysenlösung und Aufschluß mit KOH im Silbertiegel⁵⁾ erfaßt. Arsen wurde als $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Fluor als CaF_2 bestimmt. Die C- und H-Bestimmungen wurden auf die übliche Weise durchgeführt. In Tab. 1 sind die an den reinen Estern erhaltenen gemittelten Analysenergebnisse zusammengestellt. Auf die Wiedergabe der Werte für die Rohprodukte mit den Bestimmungen des Hexafluoroarsenatgehaltes wird hier verzichtet.

⁷⁾ L. KOLDITZ u. W. RÖHNSCH, Z. anorg. allg. Chem. **293**, 168 (1957).

Tabelle 1
 Analysenwerte für die reinen oligomeren Ester

Verbindung	% As		% F		% C		% H	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	gef.	gef.	ber.
$\text{As}_2\text{O}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{F}_6$. . .	39,5	40,5	30,7	30,8	13,2	13,0	2,8	2,7
$\text{As}_3\text{O}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_5\text{F}_6$. . .	37,2	37,7	19,0	19,1	20,4	20,7	4,3	4,2

Für den dimeren Ester ergibt sich $\text{As:F} = 1:3,06$;

für den trimeren $\text{As:F} = 1:2,02$.

Molekulargewichtsbestimmungen

Die Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt. Es ergaben sich folgende Werte:

Dimerer Ester: 360, 360, 340; berechnet 370

Trimerer Ester (Hochvakuumdestillation): 550, 570, 570

Trimerer Ester (Extraktion): 551, 567, 562 berechnet 596.

Wegen weiterer Einzelheiten sei auf die Diplomarbeiten von Herrn D. RAU und Herrn M. SCHATZ, Jena 1961, hingewiesen.

Jena, Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Mai 1961.