

# Umsetzungen von 2,2,3,3-Tetrafluorpropanol mit Metallchloriden

Von

V. Gutmann und A. Meller

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie  
der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 20. April 1961)

TiCl<sub>4</sub>, VOCl<sub>3</sub>, NbCl<sub>5</sub> und TaCl<sub>5</sub> bilden mit 2,2,3,3-Tetrafluorpropanol Esterchloride, während GeCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub> und SbCl<sub>3</sub> unter gleichen Bedingungen nicht reagieren und SbCl<sub>5</sub> eine Koordinationsverbindung bildet.

Ester der Phosphorsäure<sup>1</sup> und Orthokieselsäure<sup>2</sup> mit 2,2,3,3-Tetrafluorpropanol sind bekannt, nicht aber Verbindungen mit anderen Elementen der IV. und V. Gruppe. Durch Umsetzungen von 2,2,3,3-Tetrafluorpropanol mit TiCl<sub>4</sub>, VOCl<sub>3</sub>, NbCl<sub>5</sub> und TaCl<sub>5</sub> wurden nun Esterchloride erhalten, die in Tab. 1 zusammengestellt sind.

Tabelle 1. Übersicht über die aus Metallchloriden und 2,2,3,3-Tetrafluorpropanol (= ROH) erhaltenen Verbindungen

Zusammensetzung	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Eigenschaften
1. (RO)TiCl <sub>3</sub>	63—64°	100—110° (12 Torr)	an der Luft rauchende weiße Masse
2. (RO) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	84°	126° (12 Torr)	weiß, kristallin, bei Vakuumdestillation teilweiser Zerfall in 1 und 3
3. (RO) <sub>3</sub> TiCl		145° (12 Torr)	zähes, gelbes Öl
4. (RO) <sub>3</sub> VO		123° (12 Torr)	hellgelbe Flüssigkeit
5. (RO) <sub>2</sub> VOCl		102° (12 Torr)	hellgelbe Flüssigkeit
6. (RO) <sub>3</sub> NbCl <sub>2</sub>		140° (10 <sup>-3</sup> Torr)	hochviskoses gelbes Öl
7. (RO) <sub>3</sub> TaCl <sub>2</sub>		170° (10 <sup>-3</sup> Torr)	gelbe glasige Masse
8. ROH · SbCl <sub>5</sub>	66°	69—71° (12 Torr)	farblose Kristalle

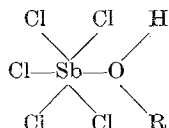
<sup>1</sup> K. L. Berry und J. A. Bittles, U. S. Pat. 2559751 to E. I. Du Pont (1951).

<sup>2</sup> C. F. Froberger, J. Org. Chem. **25**, 311 (1960).

Alle Verbindungen erwiesen sich als hygroskopisch. Die Hydrolysegeschwindigkeit nimmt mit steigendem Fluoralkoxyl- und fallendem Chlorgehalt ab, doch werden mit überschüssigem Wasser auch die Fluoralkoxyreste restlos abgespalten.

Während 2,2,3,3-Tetrafluorpropanol mit Silicium(IV)-chlorid in glatter, endothermer Reaktion den Orthoester bildet<sup>2</sup>, erfolgte unter gleichen Bedingungen keine Reaktion des Fluorpropanols mit Germanium(IV)-chlorid, Zinn(IV)-chlorid oder Antimon(III)-chlorid. Bei der Umsetzung mit Zirkonium(IV)-chlorid konnte keine definierte Verbindung erhalten werden.

Antimon(V)-chlorid reagiert im Molverhältnis 1:1 mit dem Fluoralkohol, aber ohne Chlorwasserstoffentwicklung. Das Reaktionsprodukt erwies sich als Koordinationsverbindung mit der vermutlichen Struktur

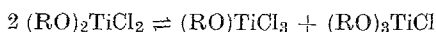


Analoge Verbindungen mit  $[\text{Cl}_5\text{SbO}]$ -Einheiten sind mit Sicherheit bekannt, z. B.:  $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3^3$ .

### Experimenteller Teil

Bei allen Experimenten wurde sorgfältig auf Ausschluß von Feuchtigkeit geachtet.

$(\text{RO})\text{TiCl}_3$ ,  $(\text{RO})_2\text{TiCl}_2$  und  $(\text{RO})_3\text{TiCl}$  entstehen, wenn man ROH mit etwas mehr als der halben molaren Menge  $\text{TiCl}_4$  langsam unter Umschütteln versetzt. Die exothermen Reaktionen setzen sofort unter heftiger HCl-Entwicklung ein, wodurch etwas  $\text{TiCl}_4$  verlorengeht. Bei fortgesetzter Zugabe von  $\text{TiCl}_4$  färbt sich das Reaktionsgemisch gelb, und die Viskosität nimmt zu. Nach Zugabe der letzten Anteile  $\text{TiCl}_4$  wurde unter zeitweisem Umschütteln allmählich bis  $140^\circ$  erwärmt, und zwar bis zur Beendigung der Gasblasenbildung. Die Reaktionsprodukte wurden direkt aus dem Zweihalsspitzkolben, in dem die Reaktion durchgeführt worden war, über eine 12 cm lange Vigreux-Kolonnen bei 10–12 Torr in Schwert-Aufsätze sublimiert bzw. destilliert. Die Schwertaufsätze wurden jeweils nach Auffangen der einzelnen Fraktionen unter geringerem Überdruck von über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknetem  $\text{N}_2$  ausgewechselt und verschlossen. Infolge der raschen Einstellung der Gleichgewichte zwischen den einzelnen Esterchloriden



läßt sich keine vollständige Trennung erzielen, doch können bei rascher Führung der Destillation weitgehend reine Produkte erhalten werden. Da der Siedepunkt des Gemisches fast kontinuierlich ansteigt, müssen Zwischenfraktionen ausgesondert werden, die dann bei neuen Ansätzen wieder mit-

<sup>3</sup> I. Lindqvist und C. I. Brändén, Acta Cryst. **12**, 642 (1959).

verwendet werden. Man kommt so zu Esterchloriden, die analytisch die berechnete Zusammensetzung zeigen, aber immer noch ein Schmelzpunktsintervall bis zu 5° aufweisen.

Zur Analyse wurden die Substanzen in der Trockenkiste in gut schließende Mikrowägegäslchen abgefüllt, diese sofort gewogen und unter Wasser geöffnet. Die entstehende Salzsäure wurde mit n/10 NaOH gegen Methylrot titriert und anschließend in derselben Lösung das TiO<sub>2</sub>-Hydrat mit Essigsäure-Natriumacetatpuffer abgeschieden und nach dem Waschen zu TiO<sub>2</sub> verglüht.

(RO)TiCl<sub>3</sub> ist eine flüchtige, an der Luft rauchende, weiße kristalline Masse vom Schmp. 63—64°, die bei 100—110°/12 Torr übergeht. Anteile, die bei niedriger Temp. sublimieren, enthalten überschüssiges TiCl<sub>4</sub>.

C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>4</sub>O<sub>1</sub>Ti. Ber. Cl 37,3, Ti 16,8. Gef. Cl 37,8, Ti 17,0.

(RO)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> ist eine weiße, kristalline Masse, die unscharf bei 84° schmilzt und bei 12 Torr bei 126° siedet. Beim Erhitzen im Vak. wurde Zerfall entsprechend



festgestellt.

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Ti. Ber. Cl 18,6, Ti 12,6. Gef. Cl 18,7, Ti 12,5.

(RO)<sub>3</sub>TiCl ist ein zähes, gelbes Öl (Sdp.<sub>12</sub> 144—146°).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ClF<sub>12</sub>O<sub>3</sub>Ti. Ber. Cl 7,4, Ti 10,1. Gef. Cl 7,4, Ti 10,0.

Die Ausb., bezogen auf den Fluoralkohol, beträgt 85%, wenn man über alle Fraktionen summiert. Die Menge der einzelnen Fraktionen wechselt je nach der Destillationsgeschwindigkeit. Durch Änderung der Mengenverhältnisse des Ansatzes lassen sich sowohl ROTiCl<sub>3</sub> als auch (RO)<sub>3</sub>TiCl in bis zu 70% Ausb. erhalten. Die Ausb. an (RO)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> ist geringer.

VO(OR)<sub>3</sub> und VO(Cl)(OR)<sub>2</sub> wurden durch langsame Zugabe von 1 Mol VOCl<sub>3</sub> zu 3 Molen ROH erhalten. Nach Stehen über Nacht wurde noch 2 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt und dann in einer Allglasapparatur mit *Baranyi*-Kölbchen im Vak. destilliert. Hierbei ging nach einem Vorlauf, der neben VOCl<sub>3</sub> und ROH möglicherweise auch VOCl<sub>2</sub>(OR) enthielt, VOCl(OR)<sub>2</sub> bei 102° (12 Torr) und VO(OR)<sub>3</sub> bei 123° (12 Torr) über. Beide sind hellgelbe Flüssigkeiten, die sich unter dem Einfluß der atmosphärischen Feuchtigkeit rot färben und von Wasser vollkommen hydrolysiert werden. Vanadin wurde aus der acetatgepufferten Lösung mit Oxychinolin gefällt und zu V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> verglüht. Die Einwaage erfolgte wie beim Titan. Die Ausbeuten sind je etwa 30%, bezogen auf VOCl<sub>3</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>F<sub>12</sub>O<sub>4</sub>V. Ber. C 22,99, H 1,93, V 10,8. Gef. C 23,08, H 1,96, V 10,7.

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>ClF<sub>8</sub>O<sub>3</sub>V. Ber. C 19,76, H 1,66, V 14,0. Gef. C 17,94, H 1,73, V 14,1.

NbCl<sub>2</sub>(OR)<sub>3</sub>. Ein molarer Teil NbCl<sub>5</sub> wurde allmählich mit 5 Teilen ROH versetzt. Die HCl-Entwicklung ist sehr heftig. Nach Beendigung der Zugabe wurde noch 2 Stdn. auf 130° erhitzt. Hierauf wurde das Reaktionskölbchen direkt an ein Zweikugelrohr mittels Schlißverbindung angesetzt, die Verbindung mit Apiezonharz gedichtet. NbCl<sub>2</sub>(OR)<sub>3</sub> wurde als hochviskoses, gelbes Öl bei 140° und 10<sup>-3</sup> Torr erhalten. Die Einwaage zur Analyse und die Cl-Bestimmung erfolgte wie beim Ti. Nb wurde aus 10proz. schwefelsaurer Lösung mit Kupferion gefällt und zu Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> verglüht. Die Ausb., bezogen auf NbCl<sub>5</sub>, ist etwa 50%.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>12</sub>NbO<sub>3</sub>. Ber. C 19,40, H 1,63, Cl 12,7, Nb 16,7.

Gef. C 18,27, H 1,77, Cl 12,8, Nb 16,6.

$TaCl_2(OR)_3$  wurde analog der Niobverbindung dargestellt. Der Siedepunkt des gelben Öls, das zu einer glasigen Masse mit Kristallisationstendenz erstarrt, liegt bei 170° Badtemp. bei  $5 \cdot 10^{-3}$  Torr. Ausb. etwa 50%, bezogen auf  $TaCl_5$ .

$C_9H_9Cl_2F_{12}O_3Ta$ . Ber. C 16,76, H 1,41, Cl 11,0, Ta 28,0.  
Gef. C 16,81, H 1,76, Cl 10,5, Ta 27,7.

$SbCl_5 \cdot ROH$ . Ein molarer Teil  $SbCl_5$  wurde mit 5 molaren Teilen ROH behandelt, 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht und dann unter vermindertem Druck das überschüssige ROH destilliert. Der Rückstand wurde bei 12 Torr im Kölbchen mit angesetztem Zweikugelrohr destilliert. Bei 80° Badtemp. geht hierbei  $SbCl_5 \cdot ROH$  über, das rasch zu einer kristallinen Masse erstarrt. Ausb. etwa 90%, bezogen auf  $SbCl_5$ . Die Chlorbestimmung erfolgte acidimetrisch, die Antimonbestimmung jodometrisch.

$C_3H_4Cl_5F_4OSb$ . Ber. Cl 41,1, Sb 28,2. Gef. Cl 41,3, Sb 27,2.

Für die Unterstützung der Untersuchungen danken wir der General Motors Corporation, Detroit/Michigan, und für die Überlassung des Fluoralkohols Herrn Dr. E. L. Muetterties, E. I. du Pont, Experimental Station, Wilmington (Del.), USA.