

Synthesen und Eigenschaften von Tris(perfluoralkyl)arsen- und -antimon(III, V)-Verbindungen

Dieter Naumann*, Gabriele Nowicki und Karl-Josef Sassen

Köln, Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Februar 1997.

Professor Hans Bürger zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. $\text{As}(\text{R}_f)_3$ und $\text{Sb}(\text{R}_f)_3$ ($\text{R}_f = \text{C}_2\text{F}_5$, C_4F_9 , C_6F_{13}) werden durch Umsetzungen von AsCl_3 und SbCl_3 mit Bis(perfluoralkyl)cadmium-Verbindungen unter polaren Bedingungen in guten Ausbeuten als farblose Flüssigkeiten bzw. Festkörper dargestellt. Durch Oxidation von $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ und $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit XeF_2 entstehen die Difluoride $\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$). Die Darstellung von $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}_2$ gelingt durch Chlorierung von $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ in Gegenwart von AlCl_3 ; die Darstellung von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}_2$ durch Reaktion von

$\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. Die Dibromide $\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Br}_2$ sind nur ^{19}F -NMR-spektroskopisch bei der Reaktion von $\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ nachweisbar. Bei der thermischen Zersetzung von $\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2$ entstehen hauptsächlich C_4F_{10} und $\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}_2$, während die thermische Zersetzung von $\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}_2$ unter Bildung von $\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}$ und $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$ verläuft. Eigenschaften und spektroskopische Daten der neuen Verbindungen werden beschrieben.

Preparations and Properties of Tris(perfluoroalkyl) Arsenic and Antimony(III, V) Compounds

Abstract. $\text{As}(\text{R}_f)_3$ and $\text{Sb}(\text{R}_f)_3$ ($\text{R}_f = \text{C}_2\text{F}_5$, C_4F_9 , C_6F_{13}) are prepared in good yields by the polar reactions of AsCl_3 and SbCl_3 with bis(perfluoroalkyl) cadmium compounds as colourless liquids or solids. The oxidation of $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ and $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ with XeF_2 gives the difluorides $\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$). $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}_2$ is prepared by chlorination of $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ in the presence of AlCl_3 , while $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}_2$ is formed in the reaction of $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2$ with $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. During the reaction of $\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2$ with $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ ^{19}F -NMR

spectroscopic evidence is found for $\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Br}_2$. The thermal decompositions of $\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2$ mainly yield C_4F_{10} and $\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}_2$, while the thermal decompositions of $\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}_2$ yield $\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}$ and $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$. The properties and spectroscopic data of the new compounds are described.

Keywords: Tris(perfluoroalkyl) arsenic and antimony; tris(pentafluoroethyl) arsenic and antimony(V) halides; synthesis; NMR; mass spectra

Einleitung

Als erste Perfluoralkylarsen- und -antimon(III)-Verbindungen wurden bereits in den fünfziger Jahren $\text{As}(\text{CF}_3)_3$ und $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$ von *Emeléus* et al. beschrieben [1, 2]. Von den längerkettigen Derivaten wurde

$\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ neben $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{F}$ durch eine Druckreaktion von AsF_3 mit C_2F_4 in Gegenwart von SbF_5 dargestellt und isoliert [3]. Reaktionen von elementarem Arsen und Antimon mit $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ verlaufen wenig selektiv; dabei entstanden stets Gemische, die $\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ und $\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{I}$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) enthielten [4–6].

In einer Trifluormethylgruppenübertragungsreaktion von $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$ -Komplexen mit SbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) unter polaren Bedingungen konnten wir in 80%iger Ausbeute $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$ darstellen [7], während vergleichbare Umsetzungen mit Arsentrihalogeniden überwiegend unter Difluorcarbeninsertion zur Bildung von $\text{As}(\text{CF}_2\text{X})_3$ führten [8].

* Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. Dieter Naumann
Institut für Anorganische Chemie
Universität zu Köln
Greinstraße 6
D-50939 Köln

In dieser Arbeit beschreiben wir die Darstellungen von Tris(perfluoralkyl)element-Verbindungen $M(R_f)_3$ ($M = \text{As, Sb}$; $R_f = \text{C}_2\text{F}_5$, $n\text{-C}_4\text{F}_9$, $n\text{-C}_6\text{F}_{13}$) durch Umsetzungen von Arsen- bzw. Antimonhalogeniden mit den entsprechenden Bis(perfluoralkyl)cadmium-Verbindungen, die Charakterisierung und Eigenschaften der neuen Verbindungen, sowie die Darstellungen und Eigenschaften der Tris(pentafluorethyl)arsen- und -antimon-dihalogenide.

Ergebnisse

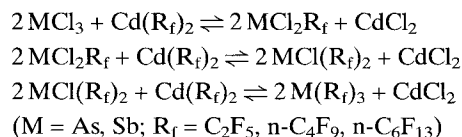
Tris(perfluoralkyl)arsen- und -antimon

Tris(trifluormethyl)antimon $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$ entsteht in hohen Ausbeuten bei polaren Trifluormethylgruppenübertragungsreaktionen von Bis(trifluormethyl)cadmium-Komplexen mit Antimontrihalogeniden [7]. Dagegen muß für die entsprechenden Reaktionen von $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$ -Komplexen mit Arsenhalogeniden ein carbenoider Mechanismus unter Bildung von $\text{As}(\text{CF}_2\text{X})_3$ angenommen werden [8]. Lediglich bei der Umsetzung von AsCl_3 mit $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ in Pyridin wird selektiv $\text{As}(\text{CF}_3)_3$ erhalten [9]. Beim Übergang zu den länger-kettigen Perfluoralkylgruppen ist in polaren Lösungsmitteln eine intermediäre Carbenbildung nicht zu erwarten, so daß durch die Reaktionen von MX_3 ($M = \text{As, Sb}$; $X = \text{F, Cl, Br, I}$) mit $\text{Cd}(\text{R}_f)_2$ -Verbindungen ($R_f = \text{C}_2\text{F}_5$, $n\text{-C}_4\text{F}_9$, $n\text{-C}_6\text{F}_{13}$) die Tris(perfluoralkyl)element-Verbindungen entstehen sollten.

Von den Arsenhalogeniden reagieren nur AsF_3 und AsCl_3 selektiv, während bei der Reaktion von AsBr_3

und AsI_3 bei den erforderlichen langen Reaktionszeiten zunehmend Nebenprodukte gebildet werden. Von den Antimonhalogeniden reagiert lediglich SbBr_3 nicht selektiv. Für die Synthesen der Perfluoralkylarsen- und -antimon-Verbindungen haben wir daher die Trichloride als Edukte gewählt. Als Lösungsmittel können Acetonitril, Pyridin, Sulfolan, DMF u. a. eingesetzt werden.

Die Reaktionen von AsCl_3 und SbCl_3 mit $\text{Cd}(\text{R}_f)_2$ -Komplexen ($R_f = \text{C}_2\text{F}_5$, $n\text{-C}_4\text{F}_9$, $n\text{-C}_6\text{F}_{13}$) verlaufen über die ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachweisbaren Zwischenstufen der teilsubstituierten Derivate, die jedoch nicht isoliert werden können:



Als Cadmium-haltige Verbindung liegt in den Gleichgewichten auch $\text{CdCl}(\text{R}_f)$ vor. Diese Gleichgewichte lassen sich durch Variation der stöchiometrischen Verhältnisse der Edukte nach rechts und links verschieben.

In Tabelle 1 sind beispielhaft die ^{19}F -NMR-Daten von $\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_{3-n}\text{X}_n$ im Vergleich mit denen der CF_3 -Derivate zusammengestellt. Hieraus ist zu ersehen, daß die chemische Verschiebung der CF_2 -Gruppen der Pentafluorethylelement-Verbindungen, analog dem Verhalten der Resonanzen der CF_3 -Gruppen der trifluormethylierten Derivate, mit abnehmendem Halogenidgehalt zu tiefem Feld verschoben wird, während die CF_3 -Resonanzen der C_2F_5 -Verbindungen mit

Tabelle 1 ^{19}F -NMR-Verschiebungen [ppm] der CF_3 - und $\alpha\text{-CF}_2$ -Gruppen von $\text{M}(\text{R}_f)_{3-n}\text{X}_n$ ($M = \text{As, Sb}$; $R_f = \text{CF}_3$, C_2F_5 ; $X = \text{F, Cl, Br, I}$; $n = 0-2$) und $\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{X}_2$ ($M = \text{As, Sb}$; $X = \text{F, Cl, Br}$)

	$R_f = \text{CF}_3$			$R_f = \text{C}_2\text{F}_5$	
	$M = \text{Sb}$ $\delta(\text{CF}_3)$	$M = \text{Sb}$ $\delta(\text{CF}_3)$	$\delta(\text{CF}_2)$	$M = \text{As}$ $\delta(\text{CF}_3)$	$\delta(\text{CF}_2)$
$\text{M}(\text{R}_f)_3$	-41,2 [7]	-81,6 ^{a)}	-106,1 ^{a)}	-81,3 ^{a)}	-104,1 ^{a)}
$\text{M}(\text{R}_f)_2\text{I}$	-52,4 [7]	-80,7 ^{b)}	-106,4 ^{b)}		
$\text{M}(\text{R}_f)\text{I}_2$	-60,6 [22]	-79,1 ^{b)}	-106,6 ^{b)}		
$\text{M}(\text{R}_f)_2\text{Br}$	-52,4 [7]	-80,9 bis -81,4 ^{b)}	-109,1 bis -112,0 ^{b)}	-79,9 ^{c)}	-107,6 ^{c)}
$\text{M}(\text{R}_f)\text{Br}_2$	-60,4 [22]	-79,5 bis -80,1 ^{b)}	-111,7 bis -115,0 ^{b)}	-77,9 ^{c)}	-110,6 ^{c)}
$\text{M}(\text{R}_f)_2\text{Cl}$	-52,1 [7]	-81,0 ^{b)}	-110,7 ^{b)}	-80,1 ^{c)}	-109,8 ^{c)}
$\text{M}(\text{R}_f)\text{Cl}_2$	-60,4 [22]	-79,8 ^{b)}	-115,4 ^{b)}	-78,4 ^{c)}	-114,7 ^{c)}
$\text{M}(\text{R}_f)_2\text{F}$		-81,5 ^{b)}	-116,9 ^{b)}	-80,6 ^{c)}	-115,9 ^{c)}
$\text{M}(\text{R}_f)\text{F}_2$		-80,7 ^{b)}	-123,5 ^{b)}	-81,2 ^{c)}	-129,6 ^{c)}
$\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2$		-81,3 ^{d)}	-102,5 ^{d)}	-80,9 ^{d)}	-104,2 ^{d)}
$\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}_2$		-78,1 ^{d)}	-98,9 ^{d)}	-76,7 ^{d)}	-94,1 ^{d)}
$\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Br}_2$		-77,0 ^{e)}	-100,2 ^{e)}	-75,4 ^{e)}	-94,6 ^{e)}

^{a)} Reinsubstanz, ^{b)} Lösungsmittel CH_3CN , ^{c)} Lösungsmittel DMF, ^{d)} Lösungsmittel CH_2Cl_2 , ^{e)} Reaktionsgemisch

abnehmendem Halogenidanteil zu hohem Feld verschoben sind.

Die Aufarbeitung der Reaktionslösungen erfolgt, sobald in den ^{19}F -NMR-Spektren der Reaktionslösungen die partiell substituierten Derivate nicht mehr nachweisbar sind. Die Isolierung der Produkte gelingt am besten, wenn als Lösungsmittel Sulfolan ($\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ und $\text{Sb}(\text{C}_4\text{F}_9)_3$), Acetonitril ($\text{Sb}(\text{C}_6\text{F}_{13})_3$) bzw. DMF ($\text{As}(\text{R}_f)_3$) eingesetzt werden. Die neuen Verbindungen werden in guten bis sehr guten Ausbeuten als farblose Flüssigkeiten bzw. Festkörper erhalten. Schmelz- und Siedepunkte sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2 Schmelz- und Siedepunkte der Verbindungen $\text{M}(\text{R}_f)_3$ und $\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{X}_2$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$; $\text{R}_f = \text{C}_2\text{F}_5, \text{n-C}_4\text{F}_9, \text{n-C}_6\text{F}_{13}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$)

	Schmelzpunkte [°C]		Siedepunkte [°C]	
	$\text{M} = \text{As}$	$\text{M} = \text{Sb}$	$\text{M} = \text{As}$	$\text{M} = \text{Sb}$
$\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$	-52	-21	97	114
$\text{M}(\text{n-C}_4\text{F}_9)_3$	20–24	32–34	191	206 (Zers.)
$\text{M}(\text{n-C}_6\text{F}_{13})_3$	26–34	42–48	n. b.	n. b.
$\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2$	-88	-75	108	115
$\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}_2$	-30	-22	n. b.	n. b.

n. b. nicht bestimmbar

Die Tris(perfluoralkyl)element-Verbindungen $\text{M}(\text{R}_f)_3$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$; $\text{R}_f = \text{C}_2\text{F}_5, \text{n-C}_4\text{F}_9, \text{n-C}_6\text{F}_{13}$) sind hydrolyseempfindlich und bilden an der Luft weiße Nebel. Bei der Hydrolyse wird jeweils quantitativ das entsprechende Elementoxid bzw. -hydroxid und R_fH gebildet:

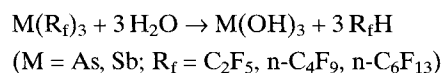


Tabelle 3 ^{19}F -NMR-Verschiebungen [ppm] der $\alpha\text{-CF}_2$ -Gruppen einiger Perfluoralkylelement-Verbindungen

	$\text{R}_f = \text{C}_2\text{F}_5$	$\text{R}_f = \text{C}_3\text{F}_7$	$\text{R}_f = \text{C}_4\text{F}_9$	$\text{R}_f = \text{C}_6\text{F}_{13}$
$\text{As}(\text{R}_f)_3$	-104,1 ^{a)}		-100,1 ^{d)}	-99,6 ^{d)}
$\text{As}(\text{R}_f)_2\text{Cl}$	-109,8 ^{b)}		-106,1 ^{b)}	-106,1 ^{b)}
$\text{As}(\text{R}_f)\text{Cl}_2$	-114,7 ^{b)}		-112,5 ^{b)}	-112,2 ^{b)}
$\text{Sb}(\text{R}_f)_3$	-106,1 ^{a)}	-101,9 ^{c), *)}	-100,7 ^{d)}	-100,0 ^{d)}
		[26]		
$\text{Sb}(\text{R}_f)_2\text{Cl}$	-110,7 ^{c)}	-108,9 ^{c), *)}	-108,5 ^{c)}	-107,3 ^{c)}
		[26]		
$\text{Sb}(\text{R}_f)\text{Cl}_2$	-115,4 ^{c)}	-114,3 ^{c), *)}	-113,4 ^{c)}	-113,4 ^{c)}
		[26]		
$\text{Bi}(\text{R}_f)_3$ [23]	-99,9	-98,6	-97,5	
$\text{Te}(\text{R}_f)_4$ [24]	-86,9	-84,1	-82,4	
$\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{R}_f$ [25]	-112,1	-110,6	-109,7	

^{a)} Reinsubstanz, ^{b)} Lösungsmittel: DMF, ^{c)} Lösungsmittel: CH_3CN , ^{d)} Lösungsmittel: Pentan.

*) Die Verbindungen konnten nicht isoliert werden.

In den EI-Massenspektren sind die Molpeaks ausschließlich für die Arsenverbindungen detektierbar; bei den Antimonverbindungen werden als Peaks größter Masse die der $[\text{Sb}(\text{R}_f)_2]^+$ -Fragmente gefunden. Der Molpeak von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ wird jedoch bei FI-Untersuchungen beobachtet.

Die chemischen Verschiebungen der $\alpha\text{-CF}_2$ -Gruppen sind zusammen mit denen der entsprechenden Bi-, Te- und Hg-Verbindungen in Tabelle 3 zusammengestellt. Es zeigt sich der erwartete Trend, daß mit zunehmender Kettenlänge der Perfluoralkylgruppen die Resonanz der $\alpha\text{-CF}_2$ -Gruppe zu tiefem Feld verschoben wird.

Tris(pentafluorethyl)arsen(V)- und -antimon(V)-halogenide

AsF_5 , SbF_5 und SbCl_5 sind als beständige Verbindungen leicht zugänglich, AsCl_5 zersetzt sich jedoch schon bei -50°C [10]. Dagegen ist $\text{As}(\text{CF}_3)_3\text{Cl}_2$ bis 125°C stabil [2, 11], während $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3\text{Cl}_2$ schon bei -40°C zu CF_3Cl und $\text{Sb}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}$ zerfällt [2].

Am Beispiel der Pentafluorethylarsen- und -antimon-Verbindungen haben wir die Darstellung von Tris(pentafluorethyl)elementdihalogeniden untersucht, um die thermische Beständigkeit mit den oben genannten CF_3 -Derivaten zu vergleichen. $\text{As}(\text{CF}_3)_3\text{F}_2$ entsteht durch Ligandenaustauschreaktion von $\text{As}(\text{CF}_3)_3\text{Cl}_2$ mit AgF [11]. Die Reaktion von $\text{As}(\text{CF}_3)_3$ mit elementarem Fluor ergab überwiegend AsF_3 . Wird $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit elementarem Fluor bei -120°C umgesetzt, so entsteht als Hauptprodukt $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2$ neben wenig AsF_3 und einer Vielzahl nicht identifizierbarer Nebenprodukte. Besser gelingt die Fluorierung von $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit XeF_2 . Dabei entsteht in CCl_2F_2 bei -15°C $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2$ in guter Ausbeute und wird durch Destillation als farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit (Kp. 108°C) isoliert. In einer analogen Reaktion wird $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2$ durch Umsetzung von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit XeF_2 in CCl_3F bei -60°C als farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit (Kp. 115°C) erhalten.

$\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}_2$ entsteht sowohl bei der Chlorierung von $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ als auch bei der Reaktion von $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. Für die präparative Darstellung ist die Chlorierung in Gegenwart eines Überschusses an AlCl_3 jedoch besser geeignet. Dagegen ergibt die Chlorierung von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ lediglich $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{Cl}_2$, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}$ und $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$. Die Darstellung von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}_2$ gelingt selektiv durch die Umsetzung von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. $\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) werden als farblose, hydrolyseempfindliche und thermisch instabile Flüssigkeiten isoliert. Werden die Difluoride $\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ bei -40°C zur Reaktion gebracht, entstehen die Dibromide $\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Br}_2$, die lediglich ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachweisbar sind. Bei Isolierungsversuchen

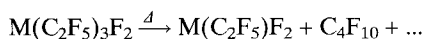
erfolgt Zersetzung zu $\text{C}_2\text{F}_5\text{Br}$ und $\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Br}$. Die ^{19}F -NMR-Daten der Verbindungen $\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{X}_2$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die Schmelzpunkte (Tabelle 2) der Tris(pentafluorethyl)arsen- und -antimondifluoride und -dichloride liegen jeweils niedriger als die von Tris(pentafluorethyl)arsen bzw. -antimon. Derselbe Effekt wird bei den binären Arsen- und Antimontri- und -pentafluoriden festgestellt [12].

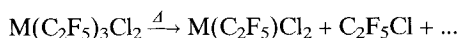
In den Massenspektren werden die Molpeaks nicht beobachtet. Die beiden Fragmente höchster Massen sind $[\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{X}]^+$ und $[\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{X}_2]^+$.

Thermische Zersetzung von $\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{X}_2$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$)

Zur Untersuchung der Produkte der thermischen Zersetzungen werden $\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{X}_2$ in einem NMR-Rohr eingeschmolzen, um jeweils 5°C erwärmt und der Zersetzungsverlauf ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt. $\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2$ zersetzen sich zu C_4F_{10} und $\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}_2$ sowie weiteren nicht identifizierbaren Fluor-haltigen Verbindungen.



Anders verläuft die Zersetzung der Dichloride $\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}_2$. Dabei bilden sich als Hauptprodukte $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$ und $\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}$, die als farblose Flüssigkeiten isoliert werden können. Bei der Zersetzung von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}_2$ entstehen zusätzlich $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{Cl}_2$, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ und C_4F_{10} .



Diese Reaktionen ermöglichen somit einen zwar umständlichen, aber geeigneten Weg zur Darstellung der Bis(pentafluorethyl)elementchloride, von denen bislang lediglich $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}$ durch Umsetzung von $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{F}$ mit LiCl dargestellt wurde [13].

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einer trockenen N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet [14] und über Molekularsieb unter N_2 -Atmosphäre aufbewahrt. Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt: Bis(perfluoralkyl)cadmium-Verbindungen [15, 16] AsCl_3 [17] und XeF_2 [18]. SbCl_3 (Merck), AlCl_3 (Riedel de Haën), $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (Bayer) und $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ (Fluka) wurden fraktioniert destilliert. Cl_2 (Messer Griesheim) wurde vor Gebrauch durch konz. H_2SO_4 geleitet.

NMR-Spektren. Die NMR Spektren wurden mit den Spektrometern AMX 300 und AC 200 der Fa. Bruker aufgenommen. Meßfrequenzen und externe Standardsubstanzen: ^1H -NMR: 300,3 bzw. 200,2 MHz (TMS), ^{13}C -NMR: 75,5 bzw. 50,3 MHz (TMS); ^{19}F -NMR: 282,4 bzw. 188,3 MHz (CCl_3F). Die Verschiebungen sind in ppm angegeben, negative Vorzeichen bedeuten eine chemische Verschiebung zu hohem

Feld bzw. niedriger Frequenz. Sofern nicht anders angegeben erfolgten alle Messungen bei 20°C und ohne Lösungsmittel.

Massenspektren. Die Massenspektren wurden mit einem modifizierten Massenspektrometer der Firma Varian MAT aufgenommen. Die Angaben beziehen sich auf die am häufigsten vorkommenden Isotope.

Elementaranalysen. Die Analysen wurden nach folgenden Literaturvorschriften durchgeführt: Sb nach Aufschluß in konz. H_2SO_4 [19], F [20].

In den folgenden Versuchsbeschreibungen werden jeweils die optimierten Reaktionsbedingungen angegeben.

Darstellung von $\text{Sb}(\text{R}_f)_3$ ($\text{R}_f = \text{C}_2\text{F}_5$, $n\text{-C}_4\text{F}_9$, $n\text{-C}_6\text{F}_{13}$). In einem Schlenk-Gefäß werden SbCl_3 und $\text{Cd}(\text{R}_f)_2$ gelöst und 4 bis 5 d bei 60°C gerührt. Bei allen Umsetzungen entsteht CdCl_2 . Die Ausbeuten sind jeweils auf SbCl_3 bezogen. Alle neu dargestellten Tris(perfluoralkyl)antimon-Verbindungen zersetzen sich schnell an der Luft.

$\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$. 4,6 g (20,2 mmol) SbCl_3 , 23,6 g (40 mmol) $\text{Cd}(\text{C}_2\text{F}_5)_2 \cdot 2$ Sulfolan, 150 ml Sulfolan. $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ wird durch Vakuumdestillation bei 50°C als farblose Flüssigkeit isoliert. Ausbeute: 94% (9,1 g, 19,0 mmol). Fp.: -21°C , Kp.: 114°C . Elementaranalyse: Sb 24,7 (ber. 25,4), F 61,4 (ber. 59,5)%. ^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3)$ $-81,6$ ppm; $\delta(\text{CF}_2)$ $-106,1$ ppm. ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta(\text{CF}_3)$ 119,8 ppm, qt, $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 284$ Hz, $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 28$ Hz; $\delta(\text{CF}_2)$ 125,2 ppm, tq, $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 317$ Hz, $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 46$ Hz. MS (FI, 7 kV, 30°C , m/e): 478 (100,0%, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3^+$); 119 (20,2%, C_2F_5^+); 100 (8,4%, C_2F_4^+).

$\text{Sb}(n\text{-C}_4\text{F}_9)_3$. 3,7 g (16,0 mmol) SbCl_3 , 17,7 g (32,1 mmol) $\text{Cd}(n\text{-C}_4\text{F}_9)_2$, 150 ml Sulfolan. $\text{Sb}(n\text{-C}_4\text{F}_9)_3$ wird nach Vakuumdestillation bei 80°C als farbloser Feststoff isoliert. Ausbeute: 76% (9,5 g, 12,2 mmol). Fp.: $32\text{--}34^\circ\text{C}$, Kp.: 206°C (Zersetzung). $\text{Sb}(n\text{-C}_4\text{F}_9)_3$ neigt zur Bildung einer unterkühlten Schmelze. Elementaranalyse: Sb 14,8 (ber. 15,6), F 64,2 (ber. 65,9)%. ^{19}F -NMR (Pentan): $\delta(\text{CF}_3)$ $-82,5$ ppm; $\delta(\alpha\text{-CF}_2)$ $-100,7$ ppm; $\delta(\beta\text{-CF}_2)$ $-116,7$ ppm; $\delta(\gamma\text{-CF}_2)$ $-126,9$ ppm. ^{13}C -NMR (rein, 40°C): $\delta(\text{CF}_3)$ 116,8 ppm, qt, $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 287$ Hz, $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 33$ Hz; $\delta(\alpha\text{-CF}_2)$ 128,6 ppm, tt, $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 320$ Hz, $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 49$ Hz; $\delta(\beta, \gamma\text{-CF}_2)$ 110,3 und 108,5 ppm. MS (EI, 15 eV, 30°C , m/e): 559 (12,0%, $\text{Sb}(\text{C}_4\text{F}_9)_2^+$); 381 (6,2%, $\text{C}_8\text{F}_{15}^+$); 359 (3,7%, $\text{Sb}(\text{C}_4\text{F}_9)\text{F}^+$); 331 (0,6%, $\text{C}_7\text{F}_{13}^+$); 281 (2,5%, $\text{C}_6\text{F}_{11}^+$); 231 (3,7%, C_5F_9^+); 200 (80,9%, C_4F_8^+); 181 (100,0%, C_4F_7^+); 169 (3,5%, C_3F_7^+); 159 (51,2%, SbF_2^+); 131 (25,3%, C_3F_5^+); 119 (6,6%, C_2F_5^+); 100 (3,9%, C_2F_4^+); 69 (16,8%, CF_3^+).

$\text{Sb}(n\text{-C}_6\text{F}_{13})_3$. 0,9 g (4,0 mmol) SbCl_3 , 5,4 (7,2 mmol) $\text{Cd}(n\text{-C}_6\text{F}_{13})_2$, 20 ml CH_3CN . $\text{Sb}(n\text{-C}_6\text{F}_{13})_3$ und CdCl_2 fallen als farblose Niederschläge aus, werden abfiltriert, mit CH_3CN gewaschen und in 50 ml Pentan aufgenommen; $\text{Sb}(n\text{-C}_6\text{F}_{13})_3$ löst sich in Pentan und wird abfiltriert. Pentan wird abdestilliert und $\text{Sb}(n\text{-C}_6\text{F}_{13})_3$ als farbloser Festkörper isoliert. Ausbeute: 52% (2,2 g, 2,1 mmol). Fp.: $42\text{--}48^\circ\text{C}$; die Substanz zerfließt an der Luft zu einer zähen, farblosen Masse. Elementaranalyse: Sb 11,1 (ber. 11,3), F 70,0 (ber. 68,7)%. ^{19}F -NMR (Pentan): $\delta(\text{CF}_3)$ $-81,8$ ppm; $\delta(\alpha\text{-CF}_2)$ $-100,0$ ppm; $\delta(\beta\text{-CF}_2)$ $-115,3$ ppm; $\delta(\gamma, \delta, \epsilon\text{-CF}_2)$ $-122,1$, $-123,2$ und $-126,8$ ppm. ^{13}C -NMR (Pentan): $\delta(\text{CF}_3)$ 117,6 ppm, qt, $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 287$ Hz, $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 33$ Hz; $\delta(\alpha\text{-CF}_2)$ 129,7 ppm, tt, $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 323$ Hz, $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 50$ Hz; für die übrigen CF_2 -Gruppen werden ein breites, intensitätsstarkes Signal bei 111,7 ppm und zwei intensitätsschwache Signale bei 110,7 ppm und 108,9 ppm registriert. MS (EI,

17 eV, 45 °C, m/e): 759 (15,1%, $\text{Sb}(\text{C}_6\text{F}_{13})_2^+$); 581 (3,6%, $\text{C}_{12}\text{F}_{23}^+$); 459 (3,7%, $\text{Sb}(\text{C}_6\text{F}_{13})\text{F}^+$); 369 (1,3%, $\text{C}_7\text{F}_{15}^+$); 331 (2,4%, $\text{C}_7\text{F}_{13}^+$); 319 (4,3%, $\text{C}_6\text{F}_{13}^+$); 300 (70,4%, $\text{C}_6\text{F}_{12}^+$); 281 (100,0%, $\text{C}_6\text{F}_{11}^+$); 231 (2,9%, C_5F_9^+); 219 (1,8%, C_4F_9^+); 181 (5,0%, C_4F_7^+); 169 (2,7%, C_3F_7^+); 159 (20,2%, SbF_2^+); 131 (77,4%, C_3F_5^+); 121 (1,3%, Sb^+); 119 (2,5%, C_2F_5^+); 100 (3,9%, C_2F_4^+); 69 (11,1%, CF_3^+).

Darstellung von $\text{As}(\text{R}_f)_3$ ($\text{R}_f = \text{C}_2\text{F}_5$, $n\text{-C}_4\text{F}_9$, $n\text{-C}_6\text{F}_{13}$). In einem Schlenk-Rohr wird $\text{Cd}(\text{R}_f)_2$ in DMF vorgelegt, unter kräftigem Rühren AsCl_3 zugetropft und die Reaktionsmischung auf 50 bzw. 60 °C erwärmt. Es fällt CdCl_2 aus, und das entstandene $\text{As}(\text{R}_f)_3$ bildet eine zweite schwerere Phase im Reaktionsgefäß. Die angegebenen Ausbeuten sind auf AsCl_3 bezogen. Die gebildeten $\text{As}(\text{R}_f)_3$ zersetzen sich sofort an der Luft.

$\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$. 20,1 g (40,5 mmol) $\text{Cd}(\text{C}_2\text{F}_5)_2 \cdot 2\text{DMF}$, 70 ml DMF, 3,7 g (20,2 mmol) AsCl_3 . Nach 78 h bei 50 °C wird $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ im Vakuum destilliert, das Destillat wird zur Reinigung mit Sulfolan ausgeschüttelt und die Lösung erneut im Vakuum destilliert. $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ wird als farblose Flüssigkeit isoliert. Ausbeute: 85% (7,38 g, 17,1 mmol). Fp.: -52 °C, Kp.: 97 °C. ^{19}F -NMR (DMF): $\delta(\text{CF}_3)$ -81,3 ppm; $\delta(\text{CF}_2)$ -104,1 ppm. ^{13}C -NMR (rein): $\delta(\text{CF}_3)$ 118,2 ppm, qt, $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 284\text{ Hz}$, $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 30\text{ Hz}$; $\delta(\text{CF}_2)$ 120,1 ppm, tq, $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 310\text{ Hz}$, $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 44\text{ Hz}$. MS (EI, 20 eV, 30 °C, m/e): 432 (37,3%, $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3^+$); 294 (2,0%, AsC_4F_9^+); 219 (2,8%, C_4F_9^+); 213 (9,6%, $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}^+$); 194 (60,1%, $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)^+$); 181 (33,1%, C_4F_7^+); 175 (35,8%, $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_4)^+$); 131 (7,5%, C_3F_5^+); 119 (100,0%, C_2F_5^+); 113 (50,2%, AsF_2^+); 100 (26,3%, C_2F_4^+); 94 (3,1%, AsF^+); 69 (14,3%, CF_3^+).

$\text{As}(n\text{-C}_4\text{F}_9)_3$. 15,2 g (27,6 mmol) $\text{Cd}(n\text{-C}_4\text{F}_9)_2$, 50 ml DMF, 2,5 g (13,8 mmol) AsCl_3 . Nach 30 h bei 50 °C wird die DMF-Phase abpipettiert, der Rest im Vakuum destilliert. Das hellgelbe Destillat wird mit DMF gewaschen, bis es farblos ist, anschließend noch dreimal mit wenig Sulfolan gewaschen und im Vakuum destilliert. $\text{As}(n\text{-C}_4\text{F}_9)_3$ wird als farblose Flüssigkeit erhalten. Ausbeute: 54% (5,51 g, 7,5 mmol). Fp.: 20–24 °C, Kp.: 191 °C. ^{19}F -NMR (Pentan): $\delta(\text{CF}_3)$ -82,0 ppm; $\delta(\alpha\text{-CF}_2)$ -100,1 ppm; $\delta(\beta\text{-CF}_2)$ -118,2 ppm; $\delta(\gamma\text{-CF}_2)$ -126,6 ppm. ^{13}C -NMR (rein): $\delta(\text{CF}_3)$ 116,9 ppm, qt, $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 287\text{ Hz}$, $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 33\text{ Hz}$; $\delta(\alpha\text{-CF}_2)$ -124,1 ppm, tt, $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 314\text{ Hz}$, $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 43\text{ Hz}$; $\delta(\beta)$, $\gamma\text{-CF}_2$ 110,1 ppm und 108,5 ppm. MS (EI, 12 eV, 30 °C, m/e): 732 (60,8%, $\text{As}(\text{C}_4\text{F}_9)_3^+$); 694 (1,3%, $\text{As}(\text{C}_4\text{F}_9)_2(\text{C}_4\text{F}_7)^+$); 550 (1,6%, $\text{C}_{11}\text{F}_{22}^+$); 494 (12,3%, $\text{As}(\text{C}_4\text{F}_9)(\text{C}_4\text{F}_8)^+$); 475 (2,6%, $\text{As}(\text{C}_4\text{F}_9)(\text{C}_4\text{F}_7)^+$); 381 (9,5%, $\text{C}_8\text{F}_{15}^+$); 294 (10,6%, $\text{As}(\text{C}_4\text{F}_9)^+$); 275 (22,2%, $\text{As}(\text{C}_4\text{F}_8)^+$); 243 (3,3%, C_6F_9^+); 219 (100,0%, C_4F_9^+); 200 (42,6%, C_4F_8^+); 181 (20,3%, C_4F_7^+); 162 (2,6%, C_4F_6^+); 150 (3,1%, C_3F_6^+); 143 (7,2%, C_4F_5^+); 131 (15,1%, C_3F_5^+); 119 (3,1%, C_2F_5^+); 113 (6,0%, AsF_2^+); 100 (3,2%, C_2F_4^+); 75 (2,9%, As^+); 69 (18,2%, CF_3^+). Fragmente bei m/e 528 (5,0%) und 128 (2,9%) sind nicht zuzuordnen.

$\text{As}(n\text{-C}_6\text{F}_{13})_3$. 12,2 g (16,3 mmol) $\text{Cd}(n\text{-C}_6\text{F}_{13})_2$, 33 ml DMF, 1,5 g (8,3 mmol) AsCl_3 . Nach 30 h bei 60 °C wird die DMF-Phase abpipettiert und wie bei der Darstellung von $\text{As}(n\text{-C}_4\text{F}_9)_3$ aufgearbeitet; anstelle von Sulfolan wird jedoch mit CH_3CN gewaschen. $\text{As}(n\text{-C}_6\text{F}_{13})_3$ wird als hellgelber Festkörper isoliert. Ausbeute: 42% (3,53 g, 3,42 mmol). Fp.: 26–34 °C; Versuche zur Bestimmung des Kp. führen nur zur Zersetzung. Die Substanz enthält gemäß ^{19}F -NMR-Spektrum bis zu 3% Verunreinigung. ^{19}F -NMR (Pentan): $\delta(\text{CF}_3)$

-81,7 ppm; $\delta(\alpha\text{-CF}_2)$ -99,6 ppm; $\delta(\beta\text{-CF}_2)$ -117,0 ppm; $\delta(\gamma, \delta, \epsilon\text{-CF}_2)$ -122,1, -123,1 und -126,7 ppm. ^{13}C -NMR (rein, 40 °C): $\delta(\text{CF}_3)$ 116,8 ppm, qt, $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 287\text{ Hz}$, $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 33\text{ Hz}$; $\delta(\alpha\text{-CF}_2)$ 124,3 ppm, tt, $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 316\text{ Hz}$, $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 43\text{ Hz}$; weitere CF_2 -Gruppen bei 108,2, 109,9; 110,6 und 110,8 ppm. MS (EI, 15 eV, 30 °C, m/e): 1032 (26,1%, $\text{As}(\text{C}_6\text{F}_{13})_3^+$); 694 (3,8%, $\text{As}(\text{C}_6\text{F}_{13})(\text{C}_6\text{F}_{12})^+$); 581 (8,3%, $\text{C}_{12}\text{F}_{23}^+$); 481 (3,2%, $\text{C}_{10}\text{F}_{19}^+$); 431 (4,6%, $\text{C}_9\text{F}_{17}^+$); 394 (4,1%, $\text{As}(\text{C}_6\text{F}_{13})^+$); 381 (2,1%, $\text{C}_8\text{F}_{15}^+$); 375 (14,6%, $\text{As}(\text{C}_6\text{F}_{12})^+$); 331 (14,1%, $\text{C}_7\text{F}_{13}^+$); 319 (53,6%, $\text{C}_6\text{F}_{13}^+$); 300 (12,7%, $\text{C}_6\text{F}_{12}^+$); 281 (45,8%, $\text{C}_6\text{F}_{11}^+$); 244 (4,9%, $\text{As}(\text{C}_3\text{F}_7)^+$); 231 (41,1%, C_5F_9^+); 181 (9,6%, C_4F_7^+); 169 (22,4%, C_3F_7^+); 131 (35,6%, C_3F_5^+); 119 (34,1%, C_2F_5^+); 113 (8,4%, AsF_2^+); 100 (7,0%, C_2F_4^+); 69 (100,0%, CF_3^+). Fragmente bei m/e 728 (3,6%), 225 (6,7%) und 109 (5,4%) können nicht zugeordnet werden.

Hydrolyse von $\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$). Eine Lösung von $\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ in CH_3CN wird bei 20 °C mit einem Überschuß an Wasser versetzt. Nach mehreren Tagen entsteht ein farbloser Niederschlag, der nach Isolierung und Trocknen als Arsen- bzw. Antimonoxid identifiziert wird. In den ^{19}F -NMR-Spektren der Lösung wird neben Edukt die Bildung von $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ nachgewiesen.

Darstellung von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)

$\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2$. In einem Schlenk-Gefäß werden 0,3 g (1,8 mmol) XeF_2 und 0,9 g (1,9 mmol) $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ in 5 ml CCl_3F bei -60 °C umgesetzt. Nach 2 h hat sich eine klare, farblose Lösung gebildet. CCl_3F und entstandenes CCl_2F_2 werden bei -55 °C im stationären Vakuum abdestilliert. Aus dem Rückstand wird $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2$ durch Destillation bei 20 °C als farblose Flüssigkeit erhalten, die an der Luft stark raucht. Ausbeute: 85% (784 mg, 1,5 mmol; bez. auf $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$). Fp.: -75 °C, Kp.: 115 °C. ^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): $\delta(\text{CF}_3)$ -81,3 ppm, $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 286\text{ Hz}$; $\delta(\text{CF}_2)$ -102,5 ppm, $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 316\text{ Hz}$; $\delta(\text{SbF}_2)$ -130,1 ppm. ^{13}C -NMR (rein): $\delta(\text{CF}_3)$ 117,6 ppm, qt, $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 284\text{ Hz}$, $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 28\text{ Hz}$; $\delta(\text{CF}_2)$ 123,2 ppm, tq, $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 317\text{ Hz}$, $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 49\text{ Hz}$. MS (EI, 15 eV, 30 °C, m/e): 497 (4,8%, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}^+$); 397 (6,8%, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{F}_2^+$); 259 (13,9%, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}^+$); 159 (100,0%, SbF_2^+); 121 (4,8%, Sb^+); 119 (56,1%, C_2F_5^+); 100 (42,7%, C_2F_4^+); 69 (8,0%, CF_3^+); 50 (2,8%, CF_2^+). Fragmente bei m/e 103 (4,6%) und 101 (7,5%) können nicht zugeordnet werden.

$\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}_2$. In einem Schlenk-Rohr werden 1,7 g (3,3 mmol) $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2$ und 1,24 ml (9,8 mmol) $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ bei 20 °C zusammengegeben. Im leichten Vakuum, um gebildetes $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ kontinuierlich aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, ist die Reaktion nach 2 h abgeschlossen. Überschüssiges $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ wird abdestilliert und $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}_2$ durch fraktionierte Destillation als farblose Flüssigkeit isoliert. Ausbeute: 68% (1,2 g, 2,2 mmol; bezogen auf $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2$). Fp.: -22 °C, Zersetzung ab 35 °C. ^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): $\delta(\text{CF}_3)$ -78,1 ppm, $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 286\text{ Hz}$; $\delta(\text{CF}_2)$ -98,9 ppm, $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 316\text{ Hz}$. ^{13}C -NMR (rein): $\delta(\text{CF}_3)$ 117,0 ppm, qt, $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 286\text{ Hz}$, $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 29\text{ Hz}$; $\delta(\text{CF}_2)$ 119,7 ppm, tt, $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 329\text{ Hz}$, $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 47\text{ Hz}$. MS (EI, 15 eV, 30 °C, m/e): 513 (92,3%, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}^+$); 429 (71,1%, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_2^+$); 294 (4,6%, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{ClF}^+$); 275 (10,2%, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{Cl}^+$); 259 (14,2%, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}^+$); 226 (5,2%, SbCl_3^+); 191 (96,5%, SbCl_2^+); 175 (93,8%, SbClF^+); 159 (40,6%, SbF_2^+); 135 (3,7%, $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}^+$); 121 (5,1%, Sb^+); 119 (94,3%, C_2F_5^+); 100 (100,0%, C_2F_4^+); 69

(16,5%, CF_3^+); 50 (3,9%, CF_2^+); 36 (5,4%, HCl^+). Fragmente bei m/e 147 (6,2%) und 77 (10,1%) können nicht zugeordnet werden.

Versuch zur Darstellung von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Br}_2$. In einem Schlenk-Rohr werden 25 mg (0,05 mmol) $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2$ bei -196°C mit einem Überschuß (ca. 4 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ versetzt. Beim Erwärmen wird bei -40°C eine klare, hellgelbe Lösung erhalten, aus der nach 16 h eine geringe Menge eines farblosen Niederschlages ausgefallen ist, der sich bei kurzzeitiger Erwärmung auf RT auflöst. Im ^{19}F -NMR Spektrum wird bei δ $-157,1$ ppm die Resonanz von $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ [21] detektiert; zwei weitere Resonanzen bei $\delta(\text{CF}_3)$ $-77,0$ ppm und $\delta(\text{CF}_2)$ $-100,2$ ppm im Integrationsverhältnis 3:2 lassen auf die Bildung von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Br}_2$ schließen. Isolierungsversuche scheitern; als Zersetzungsprodukte werden $\text{C}_2\text{F}_5\text{Br}$, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Br}$ und weitere nicht identifizierte Substanzen nachgewiesen.

Darstellung von $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)

$\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2$. In einem Schlenk-Gefäß werden 0,9 g (5,3 mmol) XeF_2 in 4 ml CCl_2F_2 bei -196°C mit 2,1 g (4,9 mmol) $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ versetzt und die Reaktionsmischung langsam auf -15°C erwärmt. Nach 16 h wird eine farblose klare Lösung erhalten, aus der ein weißer Niederschlag ausgefallen ist. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bei -40°C wird $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2$ durch Destillation bei Raumtemperatur als farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit erhalten. Ausbeute: 64% (1,48 g, 3,15 mmol; bezogen auf $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$). Fp.: -88°C , Kp.: 108°C . ^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): $\delta(\text{CF}_3)$ $-80,9$ ppm, t, $^4J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 8$ Hz; $\delta(\text{CF}_2)$ $-104,2$ ppm, t, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 11$ Hz; $\delta(\text{AsF}_2)$ $-85,5$ ppm (breit). ^{13}C -NMR (rein): $\delta(\text{CF}_3)$ $116,9$ ppm, qt, $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 286$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 30$ Hz; $\delta(\text{CF}_2)$ $118,7$ ppm, tq, $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 310$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 46$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}(\text{AsF}_2), ^{13}\text{C}) = 26$ Hz. MS (EI, 20 eV, 30°C , m/e): 451 (4,1%, $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}^+$); 351 (6,7%, $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{F}_2^+$); 213 (11,1%, $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}^+$); 181 (8,8%, C_4F_7^+); 131 (4,6%, C_3F_5^+); 119 (100,0%, C_2F_5^+); 113 (70,2%, AsF_2^+); 100 (9,6%, C_2F_4^+); 69 (15,8%, CF_3^+).

$\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}_2$. In einem Schlenk-Rohr werden zu 0,7 g (9,8 mmol) Cl_2 , 2,7 g (20,0 mmol) AlCl_3 und 6,4 ml CCl_2F_2 bei -196°C 2,1 g (4,9 mmol) $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ getropft und die Reaktionsmischung langsam auf -40°C erwärmt. Nach 4 d liegt eine grünliche Suspension vor. Nach Tieftemperatur-Filtration von AlCl_3 werden überschüssiges Cl_2 und CCl_2F_2 im Vakuum zwischen -120 und -55°C abdestilliert. $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}_2$ wird durch Vakuumdestillation als farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit erhalten. Ausbeute: 62% (1,5 g, 3,1 mmol; bezogen auf $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$). Fp.: -30°C ; bei 20°C langsame, bei 60°C schnelle Zersetzung zu $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}$ und $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$. ^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): $\delta(\text{CF}_3)$ $-76,7$ ppm, $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 289$ Hz; $\delta(\text{CF}_2)$ $-94,1$ ppm, $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 336$ Hz. ^{13}C -NMR (rein): $\delta(\text{CF}_3)$ $117,2$ ppm, qt, $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 288$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 31$ Hz; $\delta(\text{CF}_2)$ $118,7$ ppm, tq, $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 327$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 45$ Hz. MS (EI, 15 eV, RT, m/e): 467 (33,9%, $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}^+$); 451 (1,9%, $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}^+$); 383 (21,5%, $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_2^+$); 348 (3,1%, $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}^+$); 329 (2,5%, $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)(\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}^+)$); 229 (5,7%, $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{Cl}^+$); 213 (2,9%, $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}^+$); 181 (12,7%, C_4F_7^+); 145 (10,3%, AsCl_2^+); 135 (7,5%, $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}^+$); 129 (43,5%, AsClF^+); 119 (100,0%, C_2F_5^+); 113 (40,5%, AsF_2^+); 100 (92,9%, C_2F_4^+); 85 (58,0%, CF_2Cl^+); 75 (4,5%, As^+); 69 (28,1%, CF_3^+); 36 (5,4%, HCl^+). Die Fragmente bei m/e 117 (27,5%) und 97 (6,7%) können nicht zugeordnet werden.

Versuch zur Darstellung von $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Br}_2$. In einem Schlenk-Rohr werden bei -196°C ca. 10 mmol $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ und ca. 0,4 mmol $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2$ zusammengegeben, langsam auf -40°C erwärmt und bis zur vollständigen Auflösung des $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2$ gerührt. Im ^{19}F -NMR-Spektrum werden die Signale von $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{F}$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{Br}$, $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Br}$, $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ und $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2$ detektiert; in hoher Intensität treten zwei weitere Signale bei $\delta(\text{CF}_3)$ $-75,3$ ppm und $\delta(\text{CF}_2)$ $-94,6$ ppm im Integrationsverhältnis 3:2 auf, die $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Br}_2$ zugeordnet werden. Eine Isolierung von $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Br}_2$ gelingt nicht.

Thermische Zersetzung von $\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{X}_2$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). Zur Bestimmung der Zersetzungspunkte werden die Verbindungen in einem NMR-Rohr eingeschmolzen und langsam in 5°C -Schritten erwärmt; der Reaktionsverlauf wird nach jeder Temperaturerhöhung ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Zersetzungspunkte sind dadurch nur mit einer Genauigkeit von 5°C zu bestimmen.

$\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2$	120°C	$\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2$	170°C
$\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}_2$	35°C	$\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}_2$	20°C
$\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Br}_2$	$<0^\circ\text{C}$	$\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Br}_2$	$<-40^\circ\text{C}$

$\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2$: beginnende Zersetzung bei 120°C , vollständig bei 165°C zu C_4F_{10} , $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}_2$ ($\delta(\text{CF}_3)$ $-80,2$ ppm, $\delta(\text{CF}_2)$ $-119,0$ ppm) und zahlreichen weiteren, nicht identifizierbaren Verbindungen. **$\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2$:** beginnende Zersetzung bei 170°C , vollständig bei 235°C zu C_4F_{10} , $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}_2$ ($\delta(\text{CF}_3)$ $-81,2$ ppm, tt, $\delta(\text{CF}_2)$ $-129,0$ ppm, tq, $\delta(\text{AsF}_2)$ $-118,6$ (breit)); zusätzlich zwei Signale bei $-80,9$ und $-127,7$ ppm. **$\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}_2$:** beginnende Zersetzung bei 35°C , vollständig bei 90°C zu $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{Cl}_2$ ($\delta(\text{CF}_3)$ $-78,9$ ppm, $\delta(\text{CF}_2)$ $-118,0$ ppm), $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}$ ($\delta(\text{CF}_3)$ $-81,4$ ppm, $\delta(\text{CF}_2)$ $-112,2$ ppm), $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ und C_4F_{10} ; aus diesem Ansatz kann $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}$ als farblose Flüssigkeit isoliert werden. Im Massenspektrum (EI, 15 eV, 30°C) dieser Verbindung wird der Molpeak bei m/e 394 detektiert. **$\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}_2$:** beginnende Zersetzung bei Raumtemperatur, vollständig bei 90°C zu $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$ und $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}$ ($\delta(\text{CF}_3)$ $-81,3$ ppm, $\delta(\text{CF}_2)$ $-113,6$ ppm); $\text{As}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}$ ist hieraus als farblose Flüssigkeit isolierbar, im Massenspektrum (EI, 15 eV, 30°C) wird der Molpeak bei m/e 348 detektiert. Die Abweichungen der NMR-Verschiebungen gegenüber den in Tabelle 1 angegebenen Daten lassen sich durch die unterschiedlichen Meßbedingungen (kein Lösungsmittel bei der thermischen Zersetzung) erklären.

Für finanzielle Förderung danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie, für Chemikalienspenden der Solvay Fluor und Derivate GmbH.

Literatur

- [1] G. R. A. Brandt, H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 2552.
- [2] J. W. Dale, H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine, J. H. Moss, *J. Chem. Soc.* **1957**, 3708.
- [3] Y. L. Kopaevich, G. G. Belen'kii, L. S. German und I. L. Knunyants, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1971**, 124, zit. nach *CA* **1971**, 75, 63907v.
- [4] R. A. Setterquist, *Offenlegungsschrift* 2105821 (1970), zitiert nach [5].
- [5] H. Klußmann, *Dissertation*, Universität Dortmund 1991.
- [6] B. P. Ayscough, H. J. Emeléus, *J. Chem. Soc.* **1954**, 3381.

- [7] D. Naumann, W. Tyrre, F. Leifeld, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 333, 193.
- [8] L. Riesel, H. Vogt, H. Brückner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 588, 26.
- [9] K.-J. Sassen, *Diplomarbeit*, Universität zu Köln 1992.
- [10] K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 410.
- [11] H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine, E. G. Walaschewski, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1552.
- [12] J. W. George, *Progress Inorg. Chem.* **1960**, 2, 33.
- [13] Yu. L. Kopaeovich, G. G. Belen'kii, E. I. Mysov, L. S. German, I. L. Knunyants, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1973**, 121, zit. nach *CA* **1973**, 78, 136384w.
- [14] D. D. Perrin, W. L. F. Amarego, *Purification of Laboratory Chemicals* 3rd Ed. Pergamon Press Oxford, New York, Seoul, Tokyo, 1988.
- [15] H. Lange, D. Naumann, *J. Fluorine Chem.* **1984**, 26, 1.
- [16] D. Naumann, K. Glinka, W. Tyrre, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 594, 95.
- [17] R. Steudel, P. W. Schenk in G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 1, F. Enke Verlag, Stuttgart, 1960, S. 532.
- [18] L. V. Streng, A. G. Streng, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1370.
- [19] G. Schulze, J. Simon, in Jander, Jahr, *Maßanalyse*, 14. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1986, S. 274.
- [20] A. D. Campbell, P. A. Dawson, *Mikrochim. Acta* **1983**, 1, 489.
- [21] C. H. Dungan, J. R. van Wazer, *Compilation of reported ¹⁹F-NMR chemical shifts*, Wiley-Interscience, New York, 1970.
- [22] W. Tyrre, *Diplomarbeit*, Universität Dortmund 1986.
- [23] D. Naumann, W. Tyrre, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 334, 323.
- [24] D. Naumann, H. Butler, J. Fischer, J. Hanke, J. Mogias, B. Wilkes, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 607, 69.
- [25] H. Layeghi, D. Naumann, W. Tyrre, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 441, 355.
- [26] K.-J. Sassen, *Dissertation*, Universität zu Köln 1995.