Zur Kenntnis anorganischer Säurefluoride (II)¹

Ein neuer Weg

zur Darstellung des Nitrylfluorids NO₂F

Von Martin Schmeißer und Stefan Elischer
Institut für anorganische Chemie der Universität München

(Z. Naturforschg. **7b**, 583 [1952]; eingeg. am 1. Sept. 1952)

In Verfolg unserer Zielsetzung, die Fluoride anorganischer Säuren mit den entsprechenden Chloriden, Bromiden und Jodiden zu vergleichen, erschien uns die Gegenüberstellung von NO₂F und NO₂Cl recht lohnend, zumal wir uns bereits früher mit dem NO₂Cl beschäftigt hatten².

Voraussetzung für die Inangriffnahme des Problems war eine bequeme präparative Darstellungsmöglichkeit der Ausgangsmaterialien. Während wir uns zur Gewinnung des NO₂Cl der für unsere Zwecke durch Arbeiten im Vakuum noch etwas modifizierten Methode nach Dachlauer³ aus Chlorsulfonsäure und Salpetersäure bedienten, war nach bisherigen Kenntnissen die Gewinnung des NO₂F nur aus NO₂ und elementarem Fluor⁴ möglich. Um laufend größere Mengen NO₂F zu erhalten, trachteten wir danach, die Anwendung elementaren Fluors zu umgehen.

Der Weg, den wir zuerst beschritten, lieferte uns zwar NO₂F, jedoch waren die Ausbeuten für eine praktische Anwendung zu gering: Ließ man, ähnlich wie dies Ruff zur Darstellung des NOF aus NOCl getan hat⁵, über AgF in einem Platinrohr bei 240° NO₂Cl strömen, so wurde neben N₂O₄, NOCl und SiF₄ das NO₂F in einer Ausbeute von nur etwa 5% erhalten.

In brauchbaren Ausbeuten wurde NO₂F dagegen gewonnen, wenn wasserfreier Fluorwasserstoff und Borfluorid (oder Siliciumfluorid) in äquivalenten Mengen in eine Lösung von N₂O₅ in Nitromethan eingeleitet wurden. Nach den Gleichungen

fielen zunächst Nitryl-fluoborat bzw. -fluosilicat aus der Nitromethanolösung aus. Die ausgefallenen Kristalle wurden unter Fernhaltung von Luftfeuchtigkeit abfiltriert und gaben beim Erhitzen mit NaF auf 240° im Platinrohr gemäß einer für die Darstellung von NOF aus NOBF₄ und NaF von Balz und Mailänder⁷ gegebenen Vorschrift NO₂F:

Die Darstellung des NO₂BF₄ konnte noch dadurch erleichtert werden, daß das sehr zersetzliche N₂O₅ in Form

¹ I. Mitt.: M. Schmeißer u. H. Jenkner, Z. Naturforschg. **7b**, 191 [1952].

² M. Schmeißer, Z. anorg. allg. Chem. **255**, 33 [1947].

³ K. Dachlauer, I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Höchst, D.R.P. 509 405 [1929].

⁴ O. Ruff, W. Menzel u. W. Neumann, Z. anorg. allg. Chem. **208**, 293 [1932].

der bisher nicht beschriebenen Verbindung N₂O₅·BF₃, die sich glatt aus N₂O₅ und BF₃ bildet und bei Feuchtigkeitsausschluß bei Zimmertemperatur aufbewahrt werden kann, stabilisiert und in dieser Form, in Nitromethan gelöst, der Einwirkung von wasserfreiem Fluorwasserstoff ausgesetzt wurde.

Die Anwendungsmöglichkeit des beschriebenen Wegs auf die Darstellung anderer Säurefluoride wird zur Zeit untersucht.

⁵ O. Ruff u. K. Stäuber, Z. anorg. allg. Chem. **47**, 190 [1905].

⁶ NO₂[BF₄] haben vor kurzem Woolf und Emeléus (J. chem. Soc. [London] **1950**, 1050) aus KNO₃ (bzw. N₂O₄), B₂O₃ und BrF₃, d. h. also aus einer Verbindung, die ihrerseits nur aus elementarem Fluor gewonnen werden kann, dargestellt.

⁷ G. Balz u. E. Mailänder, Z. anorg. allg. Chem. **217**, 161 [1934].

Zur Kenntnis anorganischer Säurefluoride (III)¹

Die Reaktion von SiF₄, BF₃ und AsF₃
mit Äthylenoxyd

Von Martin Schmeißer und Herbert Jenkner
Institut für anorganische Chemie der Universität München

(Z. Naturforschg. **7b**, 583–584 [1952]; eingeg. am 15. Sept. 1952)

Im Anschluß an unsere Versuche zur Darstellung von Kieselsäureestern aus Siliciumfluorid und Aluminiumalkoholaten² erschien es uns lohnend, noch andere Möglichkeiten der Umwandlung von Siliciumfluorid in Kieselsäureester zu studieren. Als geeigneter Reaktionspartner erschien uns hierfür Äthylenoxyd, das sich, wie schon Nitzsche³ gefunden hatte und wie aus einem Patent der BASF⁴ hervorgeht, mit Siliciumchlorid zu β-chlorierten Kieselsäureestern umsetzt:

Wir fanden, daß auch bei dieser Reaktion das Siliciumfluorid ein von den übrigen Halogeniden des Siliciums abweichendes Verhalten zeigt insofern, als sich statt β-fluorierter Kieselsäureester Dioxan in etwa 80-proz. Ausbeute bildete. Dieses besondere Verhalten des Siliciumfluorids war für uns Anlaß, das Verhalten der Chloride des Siliciums, Bors und dreiwertigen Arsens einerseits und der entsprechenden Fluoride andererseits gegen Äthylenoxyd zu vergleichen.

¹ II. Mitt.: Z. Naturforschg. **7b**, 583 [1952].

² M. Schmeißer u. H. Jenkner, Z. Naturforschg. **7b**, 191 [1952].

³ S. Nitzsche in Anorgan. Chemie Tl. I, herausgeg. v. W. Klemm, Naturforschung u. Medizin in Deutschland 1939–1946 (Fiat-Rev.), Dieterich'sche Verlagsbuchhdlg. Wiesbaden, Bd. 23, S. 267.

⁴ H. Hopff u. K. Jost, D.P. 833 646 der Bad. Anilin- & Sodafabrik. Der Patentanspruch im vorgenannten Patent ist für alle Halogenide des Siliciums erhoben worden. Für Siliciumfluorid trifft nach unseren Versuchsergebnissen die Reaktionsweise nicht zu.